

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российская академия наук
Федеральное агентство научных организаций
Научный совет РАН по проблеме «Физика низкотемпературной плазмы»
Научный совет РАН по химической физике
Российский фонд фундаментальных исследований
Ивановский государственный химико-технологический университет
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Объединенный институт высоких температур РАН
Институт химии растворов РАН
Объединенное физическое общество Российской Федерации
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии

XIV Школа по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ

3 – 7 сентября 2014 г., Плёс, Россия

СБОРНИК ТРУДОВ

Иваново 2014

УДК 533.9 + 541.1

Proceedings of the VII International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (September 3 – 7, 2014. Plios, Russia). Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, 2014 - 472 p.

ISBN 978-5-9616-0485-6

VII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. (3 – 7 сентября 2014 г., Плёс, Россия): сборник трудов/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2014. – 472 с.

ISBN 978-5-9616-0485-6

Сборник содержит расширенные тезисы пленарных, секционных и стендовых докладов, представленных на VII Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии и XIV Школе по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ по следующим направлениям:

- **КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**
- **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ**
- **ПОРОШКИ, ПЛЕНКИ, ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ В ПЛАЗМЕ (ВКЛЮЧАЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ), СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ПЛАЗМЕННАЯ МЕДИЦИНА И БИОЛОГИЯ**
- **ОРГАНИЧЕСКИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГАЗОФАЗНЫХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ**
- **ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ**
- **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТОСТРОЕНИЕ**

Материалы представляют интерес для специалистов, работающих в области плазмохимии, а также для преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Симпозиум и школа поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований, Федеральным агентством научных организаций

Материалы публикуются в авторской редакции

Составители сборника: Смирнов С.А., Иванов А.Н.

ISBN 978-5-9616-0485-6

© Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2014

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

Лебедев Ю.А., д.ф.-м.н.

ИНХС РАН (Россия)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ

Титов В.А., д.ф.-м.н.

ИХР РАН (Россия)

Рыбкин В.В., д.х.н.

ИГХТУ (Россия)

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Смирнов С.А., к.х.н.

ИГХТУ (Россия)

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Абдуллин И.Ш., д.т.н.

КНИТУ (Россия)

Ажаронок В.В., к.ф.-м.н.

Институт физики НАН Республики Беларусь

Акишев Ю.С., д.ф.-м.н.

ТРИНИТИ (Россия)

Василец В.Н., д.х.н.

филиал ИНЭПХФ РАН (Россия)

Гильман А.Б., к.х.н.

ИСПМ РАН (Россия)

Гриневич В.И., д.х.н.

ИГХТУ (Россия)

Диденко А.Н., член-корр. РАН

РАН (Россия)

Жданок С.А., академик НАН РБ

Институт тепло- и массообмена НАН Республики Беларусь

Жовтянский В.А., д.ф.-м.н.

Институт газа НАН Украины

Коссый И.А., д.ф.-м.н.

ИОФ РАН (Россия)

Лелевкин В.М., д.ф.-м.н.

КРСУ (Кыргызстан)

Мансуров З.А., д.т.н.

Институт проблем горения (Казахстан)

Мессерле В.Е., д.т.н.

Институт проблем горения (Казахстан)

Моссе А.Л., д.т.н.

Институт тепло- и массообмена НАН Республики Беларусь

Напартович А.П., д.ф.-м.н.

ТРИНИТИ (Россия)

Орликовский А.А., академик РАН

ФТИАН (Россия)

Петров О.Ф., член корр. РАН

ОИВТ РАН (Россия)

Пономарев А.Н., д.х.н.

филиал ИНЭПХФ РАН (Россия)

Попов Н.А., д.ф.-м.н.

НИИЯФ МГУ, Россия

Сон Э.Е., член корр. РАН

ОИВТ РАН, Россия

Фортов В.Е., академик РАН

ОИВТ РАН (Россия)

Хаджиев С.Н., академик РАН

ИНХС РАН (Россия)

Черняк В.Я., д.ф.-м.н.

Национальный университет им. Т. Шевченко, Украина

Цветков Ю.В., академик РАН

ИМЕТ РАН (Россия)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ:

Иванов А.Н., к.ф.-м.н.

ИГХТУ (Россия)

Кузмичева Л.А., к.х.н.

ИХР РАН (Россия)

Титова Ю.В., к.х.н.

ИХР РАН (Россия)

Хлюстова А.В., к.х.н.

ИХР РАН (Россия)

Мурин Д.Б.

ИГХТУ (Россия)

Кадников Д.В.

ИГХТУ (Россия)

Баринов С.М.

ИГХТУ (Россия)

Сироткин Н.А.

ИХР РАН (Россия)

Никитин Д.И.

ИГХТУ (Россия)

Кучумов А.А.

ИГХТУ (Россия)

Введение

Настоящий сборник содержит материалы 7-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Симпозиум продолжает традиции предыдущих научных форумов, которые проводятся в нашей стране с 1971 г. В СССР Всесоюзные симпозиумы по плазмохимии проходили в Москве (1971 г.), Риге (1975 г.), Звенигороде (1979 г.), Днепропетровске (1984 г.). В 1991 году симпозиум изменил название на «Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии», что отражало изменение геополитической обстановки на территории бывшего СССР. Впервые в качестве международного симпозиум состоялся в Риге в 1991 г. С 1995 года все последующие симпозиумы (1995, 2002, 2005, 2008, 2011 гг.) проводятся на базе Ивановского государственного химико-технологического университета.

Тематика симпозиума разбита на направления:

1. Кинетика, термодинамика и механизмы плазмохимических реакций;
2. Моделирование плазмохимических процессов. Оценка технологической и экономической эффективности;
3. Порошки, пленки, покрытия, модификация и структурирование поверхности, композиционные материалы: получение в плазме (включая нанотехнологии), свойства и применение. Плазменная медицина и биология;
4. Органический и неорганический синтез газофазных и твердофазных продуктов;
5. Генераторы плазмы и диагностика реагирующей плазмы;
6. Плазмохимические технологии и аппаратостроение.

Наполнение различных разделов отличается, что в какой-то степени отражает интересы исследователей. Наибольшее число работ традиционно посвящено исследованиям фундаментального характера (кинетика и механизмы плазмохимических реакций в гомогенных и гетерогенных системах, моделирование и диагностика плазмы).

За время существования симпозиума тематика претерпевала изменения, и в сферу рассматриваемых вопросов включались новые направления. Такими бурно развивающимися направлениями сейчас являются нанотехнологии и плазменная медицина и биология. Роль плазмы в решении этих новых задач трудно переоценить. Если ранее роль плазмы в медицинских приложениях сводилась к различным способам стерилизации инструментов и материалов, то сейчас плазменная медицина открывает новые подходы к лечению различных трудноизлечимых заболеваний. Нужно заметить, что Россия была пионером исследований в этой области.

Материалы симпозиума могут рассматриваться как своеобразное подведение итога работы исследователей в нашей стране и в странах ближнего зарубежья за прошедший трехлетний период. Сборник будет полезным пособием для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области физики, химии, техники и применений низкотемпературной плазмы.

Оргкомитет

Пленарные доклады

*лекции школы
молодых учёных*

Cold Atmospheric Plasma Sources, Plasma Diagnostics and Plasma Effects at Medical and Biological Applications

Oleg Petrov¹, Mikhail Vasiliev¹, Andrey Zobnin¹, Igor Samoylov¹, Yuri Lebedev², Svetlana Ermolaeva³, Elena Sysolyatina³, Boris Naroditsky³, Tetsuji Shimizu⁴, Evgeny Naumov⁶, Gregor Morfill⁴, Anatoly Grigoriev⁵, Vladimir Fortov¹, Alexander Gintsburg³

¹ Joint Institute for High Temperatures RAS, Moscow, Russia

² A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

³ Gamaleya Institute of Epidemiology and Microbiology, Moscow, Russia

⁴ Max Planck Institute for Extraterrestrial Physics, Munich, Germany

⁵ Institute of Biomedical Problems RAS, Moscow, Russia

E-mail: ofpetrov@ihed.ras.ru

One of the directions of development in plasma medicine is a construction of various plasma sources and a search of their working regimes for decontamination of opportunistic pathogenic microflora living on tissue surfaces including mucous tunics and wounded surfaces of different etiologies as well as sterilization of abiotic surfaces. Various researches showed a high activity of cold atmospheric plasma (CAP) against wide range of causal organisms including pathogenic bacteria characterized by multiple antibiotic resistances. CAP is a flow of partially ionized gas under atmospheric pressure and environmental temperature. Biological action of CAP is determined by a cumulative effect of active components of plasma torch including photons, electrons, ions, excited molecules and free radicals such as NO_x and O_x. In our work we used several types of different plasma sources, including ferroelectric plasma reactor and also various sources of microwave plasma. Ferroelectric reactor is a device consisted of two grid electrodes, the area between of which is filled by dielectric grains with a high value of dielectric constant. After applying voltage to electrodes the grains get polarized. The external electric field generated by electric power supply is concentrated near connection points between the grains, where a great number of nanosecond pulsed discharges appear. The active radicals in this case are trapped by gas flow (argon or air) and are transported to a processed surface. For generating the plasma flow SHF power supplies was also utilized with a frequency 2.45 GHz and various shapes of electrodes and power from 50 to 200 W. As a plasma-supporting gas the argon of high purity (99,999%) was used as well as additional buffer gases such as CO₂, He and Air. The methods and results of CAP diagnostics were presented which allow analyzing the contribution of different plasma components. Comparison of the effects of different plasma factors for plasma sources in repetitively-pulsed and microwave discharges in regard to their influence on different causal eukaryotic and prokaryotic organisms is presented.

This work was partially supported by the Program of the Presidium of RAS.

Plasma-based nano-structuring of surfaces

Choukourov A.*, Samokhina M., Melnichuk I., Solař P., Steinhartová T., Polonskyi O., Hanuš J., Kousal J., Kylián O., Slavínská D., Biederman H.

Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Macromolecular Physics, V Holešovičkách 2, 18000 Prague 8, Czech Republic

E-mail: choukourov@kmf.troja.mff.cuni.cz

Fabrication of nano-structured surfaces by plasma-based methods is discussed with special attention paid to deposition of nano-particles by gas aggregation particle sources. Combination of different nano-particles as well as their embedding into supporting matrices is shown to open diverse possibilities for controllable tuning of functionality of resultant films.

Introduction

Vacuum deposition of pre-formed nano-particles (NPs) onto solid supports has gained significant scientific as well as technological interest. This is given by the ability to produce NPs of a great variety of materials with adjustable size distribution, to study their atomic/molecular structure and possible hierarchic self-organization. Fabrication of novel NP-based materials with advanced functionality has also attracted a great deal of attention.

Regardless the diversity of NP sources developed up to date, all of them contain a region where supersaturated vapors of the material are confined. First sources used simple heating of metals above their melting point with subsequent ejection of metal vapor through a nozzle into a cooled region containing a rarefied inert gas [1]. The use of cooled rare gas favored condensation of vapors into NPs which were then extracted through a series of apertures into a high-vacuum chamber. Later, the thermal source was replaced by a DC magnetron with a sputtered target which allowed fabrication of NPs of refractory metals with higher fluxes [2]. Furthermore, a significant portion of NPs were ionized as they were formed and travelled through the magnetron discharge zone. This opened the possibility to manipulate the beam by application of electromagnetic fields. Further development involved utilization of planar magnetrons which were driven either by DC or by RF generators. The magnetron was placed in the gas aggregation chamber at elevated pressure which was separated from the high-vacuum main deposition chamber via a nozzle as shown in Figure 1. The use of RF driving voltage allowed sputtering of non-conducting materials and broadened the palette of produced NP. The results presented below were obtained using this type of the particle source.

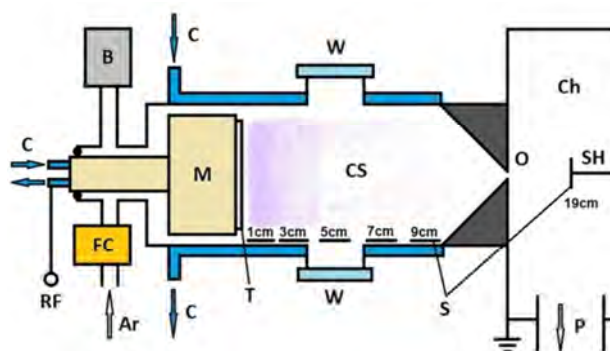


Fig. 1. The typical scheme of a gas aggregation particle source: C-cooling water, B-pressure gauge, FC-flow controller, M-magnetron, T-target, W-window, CS-gas aggregation source, S-substrates, SH-substrate-holder, O-orifice, Ch-main deposition chamber, P-pumping.

Results and discussion

Generally, stable fabrication of NPs depends on a number of parameters including pressure and flow rate (both defining the residence time of NPs in the aggregation chamber), the magnetron power and the type of the material to be sputtered. The presented NP source proved to be fairly universal as different types of NPs were successfully fabricated with the corresponding adjustment of deposition parameters. The entire palette of NPs produced so far includes metallic (Au, Ag, Pt, Cu, Ti, Al) NPs as well as NPs of plasma polymers produced by plasma polymerization of hexane [3] or by RF sputtering of PTFE [4] and nylon [5]. Figure 2 shows the examples of Pt, Ti, Al and C:H NPs obtained [3,6–8], others not shown for simplicity. Obviously, NPs with different size may be deposited with Pt giving the smallest ones (average size is 4 nm) followed by Ti (22 nm), Al (60 nm) and C:H (110 nm). Thus, the surface roughness can be tuned in a wide range merely by choosing the appropriate type of NPs.

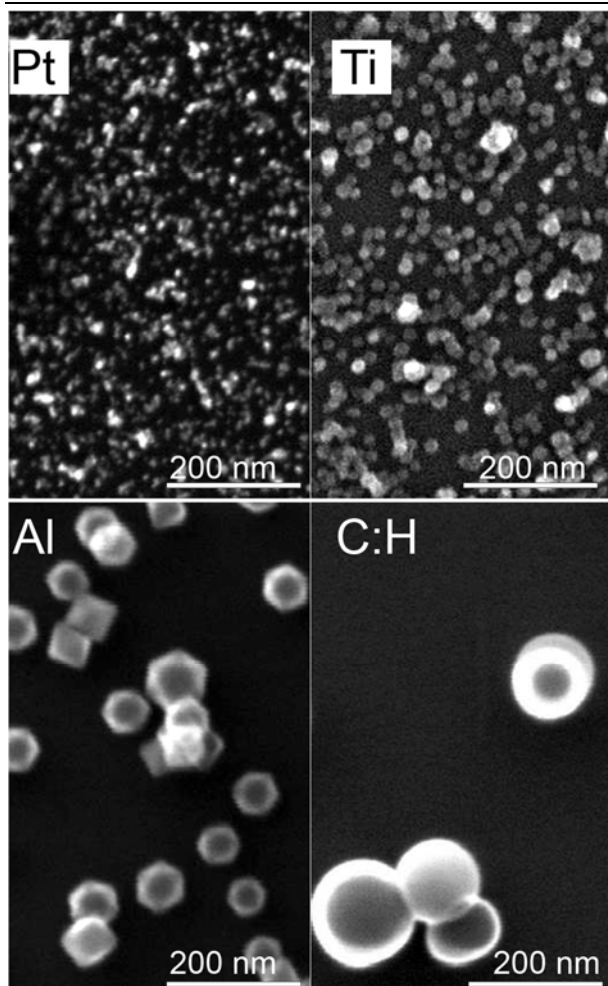


Fig. 2. The SEM images of NPs produced by the gas aggregation source: Pt 4 nm, Ti 22 nm, Al 60 nm, C:H 110 nm.

Under the typical experimental conditions, the NPs arrive onto the surface in the soft-landing regime and therefore they are held on the surface by mere physical adsorption. Weak anchoring may limit their possible applications and one may consider additional fixing of NPs by overcoating them with a thin film. This brings further advantage of independent control of the surface roughness and chemical composition. The example in Figure 3 shows the NPs of C:H plasma polymer deposited on silicon and overcoated by flat films of C:H plasma polymer (top) or titanium (bottom). In both cases, the NPs were effectively buried in the overcoat, the roughness of the surface was retained but its chemistry completely changed.

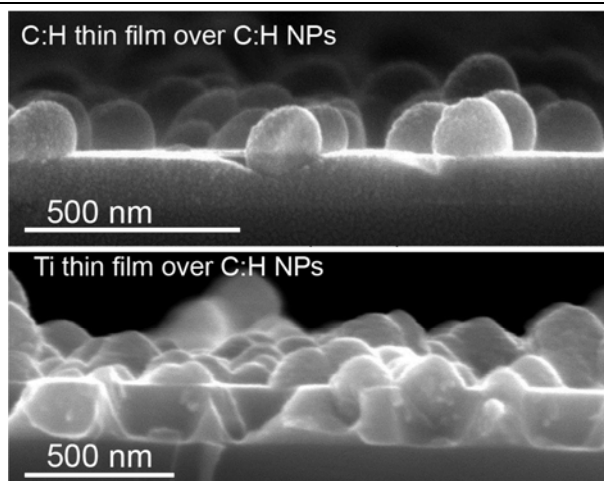


Fig. 3. Cross-section of the C:H NPs overcoated by thin films of C:H plasma polymer (top) and Ti (bottom).

Similar strategy can be used for fabrication of surfaces with controllable wettability [9]. Ti NPs similar to those shown in Figure 2 can be allowed to deposit for different periods of time, thus resulting in roughening of the growing front. As it is shown in Figure 4, the RMS roughness measured from the 5 μm AFM scans increases from 0.4 nm to 12.0 nm with deposition time. The particles can be afterwards overcoated either with hydrophobic plasma polymerized hexane or with hydrophilic plasma polymer produced by sputtering of nylon. According to the Wenzel law, the increase of the roughness enhances hydrophobicity of hydrophobic surfaces and hydrophilicity of hydrophilic ones. In the particular case in question, the water contact angle (WCA) increases from 90° to 130° for the plasma polymer of hexane and decreases from 45° to 25° for the nylon-sputtered plasma polymer.

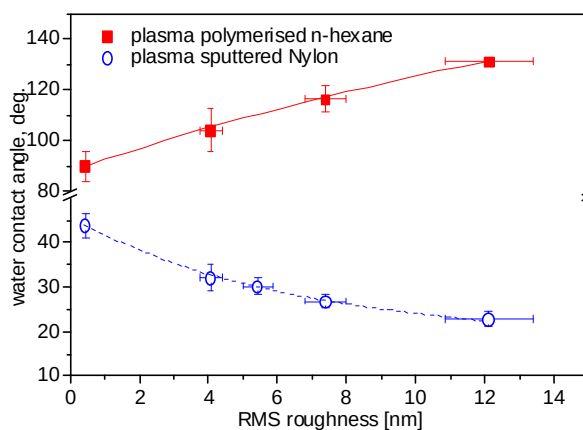


Fig. 4. The dependence of water contact angle on roughness for the Ti NPs overcoated with plasma polymers of hexane and sputtered nylon.

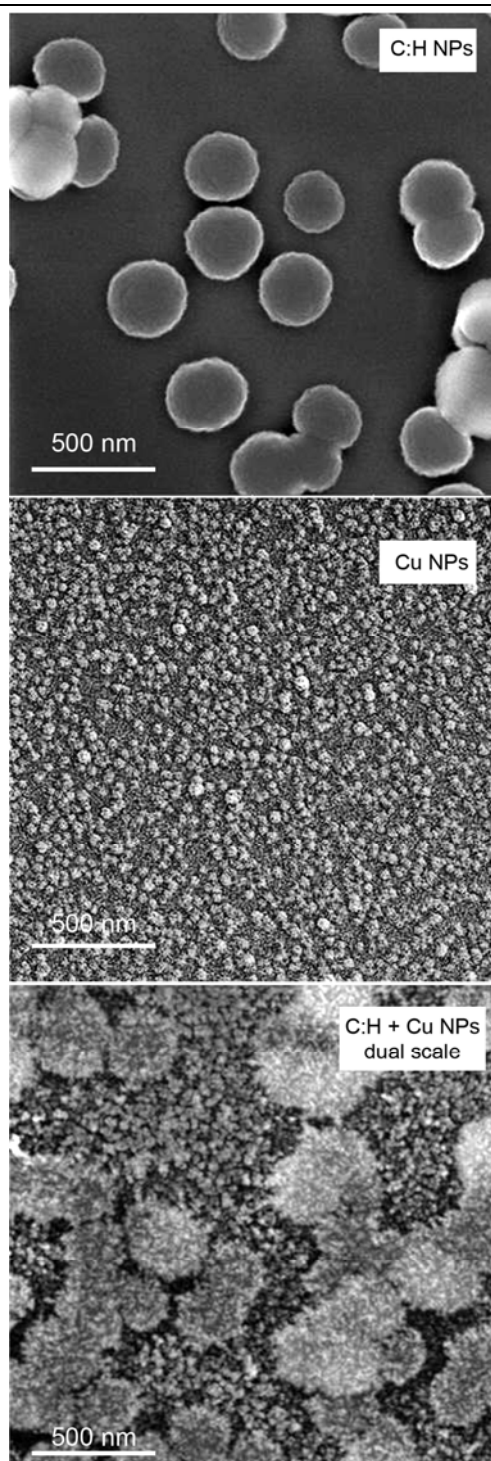


Fig. 5. The SEM images of the large C:H NPs (top), small Cu NPs (middle) and the combination of the C:H and Cu NPs (bottom) yielding the dual-scale roughness.

High value of WCA and their low hysteresis measured on hexane-plasma-polymer-covered Ti NPs implies that the surface is slippery and can be characterized by a Cassie-Baxter model in which air pockets are assumed to be captured in the voids between the surface bumps. Such air pockets prevent a direct contact between water and the surface and a droplet easily rolls off the surface. A recent research found that dual- and multi-scale nano-structure may

help to provide hydrophobic state of the surface, yet at the same time with a high adhesive force to water [10]. Such scenario was called the impregnating Cassie-Baxter regime to emphasize that water in this case penetrate in between the larger structures whereas smaller nano-structure still remains impenetrable. Deposition of different ensembles of clusters onto the same surface may readily satisfy the condition of dual scale roughness. Figure 5 shows the examples of the 200 nm C:H (top image) and 20 nm Cu (middle image) NPs deposited over flat silicon substrates. The bottom image of Figure 5 represents the coating produced in result of sequential deposition of the C:H and Cu NPs over the same Si substrate. Apparently, there exist two characteristic length scales on such surface which correspond to smaller Cu and bigger C:H NPs, respectively. The packing density of both types of NPs can be tuned by the proper adjustment of their deposition time and, thus, triggering between the classic and the impregnating Cassie-Baxter regime should be achievable.

The above examples dealt with sequential deposition of a layer of NPs and subsequent overcoating with another material. Further modification of nanocomposite fabrication may involve simultaneous deposition of NPs and embedding matrix. In this case, an auxiliary magnetron is mounted in the main deposition chamber and the position of the substrates is changed in a way to accept simultaneously the beam of NPs coming out of the gas aggregation source and the flux of the embedding material coming from the auxiliary magnetron. The concentration of NPs in the nanocomposite (filling factor) can be controlled by varying the operational conditions during the same deposition process.

The top graphs of Figure 6 show the UV-Vis spectra measured on the nanocomposite Al/C:H thin films which were fabricated by simultaneous deposition of the 60 nm Al NPs and the matrix of C:H plasma polymer [8]. The amount of the matrix was fixed for all the samples but the amount of the NPs was changed. This led to the fabrication of the films with filling factor (f) ranging from 1.6 to 9.3% (the insets in Figure 6 demonstrate schematically the structure of the nanocomposites in question). All the samples exhibit a characteristic plasmon resonance peak. Its position remains constant at 307 nm for all the nanocomposites but its intensity expectedly increases with filling factor. The position of the plasmon resonance can be tuned in a certain range by changing the size of the NPs. The Al/C:H nanocomposites were prepared at different currents on the Al target which resulted in fabrication of the NPs with the size ranging from 30 nm (0.2 A current) up to 60 nm (0.5 A current). The deposition

of the C:H matrix was held at fixed parameters for this set of the samples. The UV-Vis spectra given in the bottom image of Figure 6 show the shift of the plasmon peak towards higher wavelengths with increasing the NP size. Hence, utilization of NPs produced by the gas aggregation source is feasible also for fine tuning of optical properties of the nanocomposites.

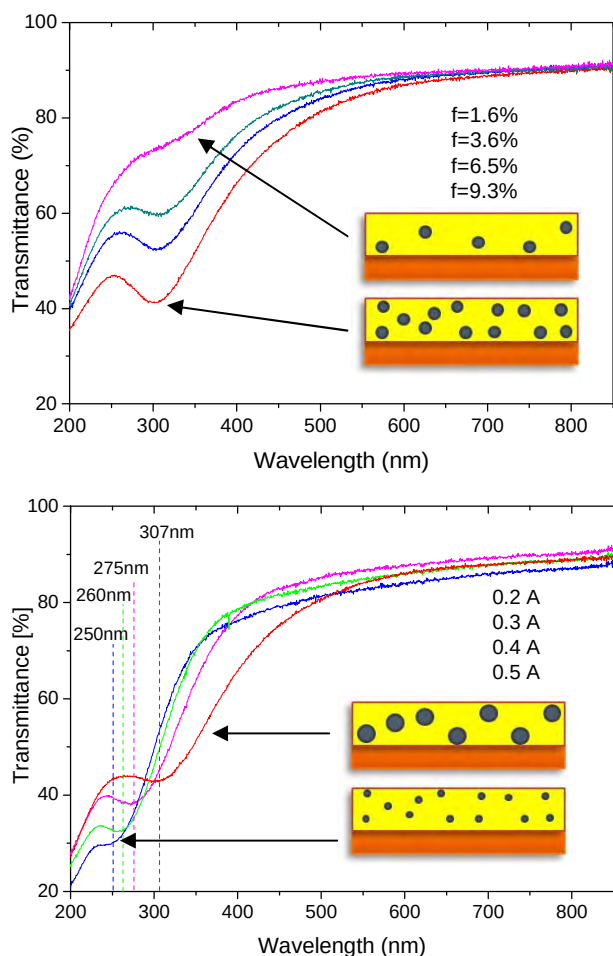


Fig. 6. The UV-Vis spectra of the Al/C:H nanocomposites prepared with different filling factors (top) and different size of Al NPs (bottom).

Another influence on the optical properties of resultant coatings can be expected if two types (or more) of NPs are used. Figure 7 shows the UV-Vis spectra taken on the sandwich-type nanocomposites in which several layers of 12 nm Ag NPs and/or 20 nm CU NPs were separated by the C:H matrix of plasma polymer. (It is worth noting that simultaneous deposition from two gas aggregation sources in a single-step process is also possible). The Ag NPs alone reveal the plasmon resonance around 400 nm (top image) while the Cu NPs exhibit such peak red-shifted to about 600 nm (middle image). The combination of both types of the NPs results in the spectrum which is characterized by two

absorption maxima corresponding to the Ag and Cu NPs, respectively (bottom image). Thus, this technology can be perspective for fabrication of advanced optically active coatings.

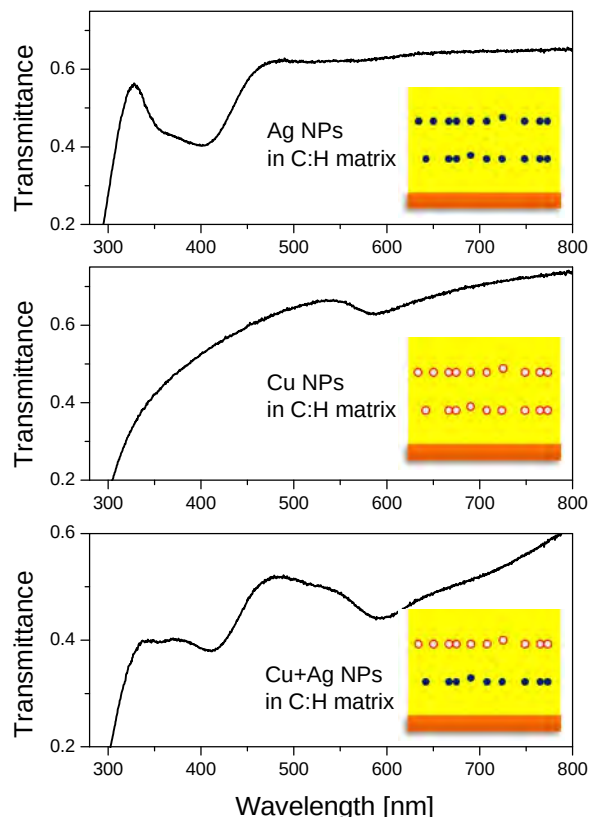


Fig. 7. The UV-Vis spectra of the Ag/C:H (top), Cu/C:H (middle) and Ag/Cu/C:H (bottom) nanocomposites.

Conclusions

Fabrication of NPs by gas aggregation sources is highly attractive both from the fundamental and applied point of view for solvent-free, fast and relatively simple nanostructuring of surfaces. Diverse combination of the particle sources and auxiliary plasma-based techniques may provide a novel platform for fabrication of the coatings with advanced functionality.

Acknowledgements

This work was supported by the Grant Agency of the Charles University in Prague through the grant GAUK1926314 and through the grant SVV-2014-260093.

References

- [1] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 821.
- [2] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, Y. Thurner, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 10 (1992) 3266.
- [3] P. Solař, O. Polonskyi, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Hanuš, H. Biederman, D. Slavínská, Surf. Coatings Technol. 205 (2011) S42.
- [4] M. Drábik, A. Serov, O. Kylián, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, H. Biederman, Plasma Process. Polym. 9 (2012) 390.
- [5] O. Polonskyi, O. Kylián, P. Solař, A. Artemenko, J. Kousal, D. Slavínská, A. Choukourov, H. Biederman, J. Phys. D. Appl. Phys. 45 (2012) 495301.
- [6] O. Kylián, V. Valeš, O. Polonskyi, J. Pešička, J. Čechvala, P. Solař, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, Mater. Lett. 79 (2012) 229.
- [7] M. Drábik, A. Choukourov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Polonskyi, P. Solař, O. Kylián, J. Matoušek, J. Pešička, I. Matolínová, D. Slavínská, H. Biederman, Plasma Process. Polym. 8 (2011) 640.
- [8] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Drábik, J. Kousal, P. Solař, A. Artemenko, J. Čechvala, A. Choukourov, D. Slavínská, H. Biederman, J. Mater. Sci. 49 (2014) 3352.
- [9] O. Kylián, O. Polonskyi, J. Kratochvíl, A. Artemenko, A. Choukourov, M. Drábik, P. Solař, D. Slavínská, H. Biederman, Plasma Process. Polym. 9 (2012) 180.
- [10] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Langmuir 24 (2008) 4114.

Импульсные микроволновые разряды в порошковых смесях. Состояние, проблемы, перспективы

Pulsed microwave discharges in powder mixtures. Current state, problems, outlook.

Батанов Г.М., Косый И.А.

Batanov G.M., Kossyi I.A.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
E-mail: batanov@fpl.gpi.ru*

In the paper the studies of microwave discharges in powder mixtures, its current state, challenges and outlook are reviewed.

С искрением контактов металл-диэлектрик в микроволновом поле различные исследователи сталкивались, по-видимому, еще в начале 20-го века. Начало наших исследований и применение данного явления относятся к 70-м годам 20-го столетия. Диэлектрические пластинки с вкраплением частиц металлического порошка были использованы для создания плазменного факела в вакууме [1] и для инициации несамостоятельного разряда, распространяющегося в различных газах при давлениях вплоть до атмосферного со сверхзвуковой скоростью (см. например, [2]). Значительный интерес возник для случая облучения таких пластинок с тыльной стороны (со стороны отсутствия металлических включений), что позволило удерживать разряд у поверхности образца. Отсюда был естественный переход к возбуждению разряда внутри порошка в виде смеси металл-диэлектрик [3]. Импульсный микроволновый разряд внутри и на поверхности порошка проходит несколько стадий. Для его возникновения необходимо преодолеть энергетический порог, составляющий ~ 1 Дж/см². На первой стадии разряд носит характер искрений. Ее длительность 1—100 мкс при интенсивности ~ 10 кВт/см². Этот период характеризуется слабым поглощением и слабым свечением поверхности порошка. В это время поверхность и объем характеризуются возникновением постоянной разности потенциалов между центром и периферией, которая слабо релаксирует после окончания микроволнового импульса [4]. Можно предположить, что пробой по поверхности диэлектрических частиц в контактах металл-диэлектрик вызваны этим квазистатическим полем. Возникновение этого поля, возможно, обязано выпрямляющим свойствам контакта

металл-диэлектрик. Это одна из задач, требующих решения.

Следующая стадия электрического пробоя характеризуется яркой световой вспышкой и испарением материала, локализованного в области контактов частиц, т.к. испаряется только малая доля объема контактирующих частиц. Для этой стадии разряда характерны линейчатые спектры атомов и ионов [5,6]. И одновременно регистрируются интенсивные поглощение микроволн [5,7,10], составляющее десятки процентов. Штарковское уширение линий атома лития [5] показывает существование плазмы с плотностью $\sim 10^{17}$ см⁻³, а соотношение интенсивностей в линейчатом спектре атомов свидетельствует о температуре плазмы и пара 6—10 кК. При этом регистрировалось испарение таких металлов как Мо и W. Значение коэффициента поглощения позволяет оценить толщину плазменного слоя порядка 0,1 мм [3]. При длительностях микроволнового импульса 1—10 мс в течение разряда кроме линейчатого спектра регистрируются молекулярные полосы и сплошной спектр. Это позволяет оценивать температуру газообразной и твердой фазы в разряде. После окончания микроволнового импульса релаксация газо-паро-плазменного образования длится порядка 10 мс. При этом наблюдается понижение температуры, если в парах и в объеме порошка не инициируются экзотермические реакции. Спектры характеризуются молекулярными полосами на фоне сплошного спектра. Температуры лежат в интервале 2—4 кК.

Существенную роль в протекании разряда играет его УФ излучение. С помощью облучения внешним УФ излучением был инициирован разряд в порошках высокоомных полупроводников и диэлектриков в отсутствии

металлических частиц [7]. Это свидетельствует о значительной роли проводимости, возбужденной УФ излучением. В некоторых разрядах наблюдался эффект перескока разряда через кварцевые стенки трубок в атмосферу. В этой связи представляет интерес задача распространения разряда в порошках однородных по составу диэлектриков.

Испарение частиц порошка, образование плотной плазмы с температурой 6—10 кК и нагрев порошковых частиц вызывают протекание различных химических и плазмохимических реакций. Так была прослежена кинетика реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в смесях Ti-B и Al-Fe₂O₃ [8,9]. Были зарегистрированы реакции разложения PbO и CuO с выделением и напылением металла [7].

Использование разрядов с открытой поверхностью в газовый объем реактора позволило наблюдать испарение компонент порошка, протекание реакций не только внутри смеси, но и в паро-газовой фазе. При этом при газодинамическом разлете паров происходила быстрая закалка продуктов реакции и осаждение их на стенки реактора [10—12].

После нескольких импульсов, следующих друг за другом, в объеме реактора наблюдается появление пылевой фракции микро и нано частиц [12]. Таким образом, возникает задача изучения пылевой плазмы, появляющейся как на стадии собственно микроволнового разряда, так и на стадии его релаксации, когда существует термоэмиссия пылевых частиц.

При изучении разрядов с открытой поверхностью были синтезированы пленки TiB₂, Nb и др. [10,11]. В атмосфере азота и аргона была осуществлена реакция $C + SiO_2 \rightarrow CO_2 + Si$.

В дальнейшем представляется перспективной схема инициации разряда у поверхности различных смесей, не содержащих металлические включения, со стороны прошедшей через образец волны. В этой схеме возможно распространение разряда по поверхности от периферии микроволнового пучка к его центру при использовании краевых инициаторов. При этом можно было бы использовать различный состав газовой атмосферы. Например, интересно возбуждение разрядов у поверхности пластинок высокоомного кремния в атмосфере метана или у алмазных пластинок в атмосфере силана.

До сих пор не изучено также протекание разряда в порошке при достаточно высоком вакууме.

Библиографический список

1. Аскарян Г.А. и др. // Письма в ЖЭТФ, 1979. Т. 29. Вып. 11. С. 706.
2. Голубев С.В. и др. // ИПФ АН СССР, Горький, 1988. С. 136.
3. Батанов Г.М. и др. // ЖТФ, 2001. Т. 71. С. 119.
4. Batanov G.M. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys., 2002. Vol. 35. N 20. p 2687.
5. Батанов Г.М. и др. // Физика плазмы, 2008. Т. 34. № 4. С. 361.
6. Летунов А.А. и др. // Инженерная физика, 2013. № 9. С 85.
7. Батанов Г.М. и др. // Письма в ЖТФ, 2007. Т. 33. Вып. 12. С. 76.
8. Батанов Г.М. и др. // ДАН, 2006. Т. 407. № 6. С. 752.
9. Батанов Г.М. и др. // Физика плазмы, 2006. Т. 32, № 6. С. 571.
10. Batanov G.M. et al. // JNO, 2013. V. 8. P. 58.
11. Батанов Г.М. и др. // Физика плазмы, 2013. Т. 39. № 10. С. 942.
12. Батанов Г.М. и др. // Успехи прикладной физики, 2013. Т. 1. № 4. С. 564.

Плазмостимулированное атомно-слоевое осаждение в технологиях создания структур нанoeлектроники

Plasma enhanced atomic layer deposition for technologies of nanoelectronic structures manufacturing

Руденко К.В., Орликовский А.А.

Rudenko K.V., Orlikovsky A.A.

*Физико-технологический институт Российской академии наук,
117218 Москва, Нахимовский пр-т, 34
E-mail: rudenko@ftian.ru*

Развитие плазменных ALD технологий для применений в нанoeлектронике является следствием масштабирования интегральных приборов ИС в область нанометровых размеров. Рассмотрены физико-химические принципы, лежащие в основе процессов атомно-слоевого осаждения, которые включают стимулирование плазмой газа II-прекурсора гетерогенных реакций, самоограничивающихся в монослое I-прекурсора на поверхности подложки. Продемонстрированы преимущества и ограничения метода ALD в сравнении с традиционным плазмостимулированным осаждением PECVD из объема плазмы. Проанализированы особенности плазмохимических реакторов для ALD процессов, методы *in situ* диагностики атомно-слоевого роста пленок. Дан обзор существующих PEALD технологий роста диэлектрических, полупроводниковых и металлических слоев, имеющих перспективы использования в приборных структурах нанoeлектроники.

Development of plasma ALD technologies for applications in nanoelectronics is a consequence of the scaling of integrated IC devices to nanometer sizes. The discussion is performed concerning basic physical and chemical principles of ALD processes including stimulation of self-limited heterogeneous reactions in the chemisorbed monolayer of I-precursor on the surface by plasma of II-precursor gas. The advantages and limitations of the ALD method in comparison with the conventional plasma-enhanced deposition (PECVD) from plasma volume are demonstrated. The analysis of features of the plasma reactors for ALD and *in situ* diagnostic methods for ALD - processes has been done. A review of existing PEALD technologies for growth of dielectric, semiconductor and metal layers applied in advanced nanoelectronic structures is presented.

Введение

Метод атомно-слоевого осаждения (ALD) тонких пленок был предложен под названием молекулярное наслаивание [1, 2] (или атомно-слоевая эпитаксия), и стал развиваться с середины 1970-х годов [3]. Однако наиболее бурное развитие эта тонкопленочная технология, в том числе с использованием низкотемпературной плазмы, получила в 2000-х. Микроэлектронике, трансформировавшейся к этому времени в нанoeлектронику, стали необходимы контролируемые технологии роста слоев функциональных материалов, составляющих интегральный прибор, с уровнем точности в доли нанометра. Одновременно значительно расширился спектр используемых материалов - диэлектриков и металлов в МДП-структурах приборов.

Очень полезным для применений в нанoeлектронике оказалась незначительная зависимость толщины ALD-пленок от угловой ориентации поверхностей наноструктуры к плоскости подложки, т.е. процесс осаждения имеет высокую степень конформности. Это требование является основополагающим при переходе от планарной технологии интегральных схем к технологиям 3D интегральных транзисторных и MEMS структур. Возможностей широко распространенных технологий магнетронного осаждения пленок металлов/диэлектриков (PVD) и плазмостимулированного химического осаждения диэлектриков из газовой фазы (PECVD) недостаточно для создания таких структур с заданными параметрами.

В настоящее время технологии ALD включены в число базовых при изготовлении ИС с топологическими нормами 32 нм и менее.

Базовые принципы ALD процессов

Основным отличием атомно-слоевого осаждения пленок от процессов PVD, CVD и PECVD, использующих механизмы осаждения пленки из объема газа / плазмы, является полностью гетерогенный характер реакции двух прекурсоров (реагентов), приводящей к росту пленки на подложке. Достигается это разделенной во времени циклической подачей в камеру реагентов I-го и II-го прекурсора. В общем виде, необходимые фазы ALD-цикла включают: (1) дозированный впрыск в камеру реактора паров I-го прекурсора; (2) продувку и откачку камеры, после которой на поверхности термостабилизированной подложки остается строго один монослой хемисорбированного на поверхности прекурсора; (3) подача газа / плазмы II-го прекурсора и протекание гетерогенной реакции с образованием монослоя пленки заданного состава; (4) откачка газообразных продуктов реакции.

Используются бинарные реакции металло-органических и неорганических соединений (I-прекурсор) с активным газом/плазмой, в результате которых формируются соединения вида Me , MeO_x , MeN_x , MeS_x , представляющие собой проводники, полупроводники и диэлектрики. Скорость роста составляет 0.03 – 0.15 нм/цикл, в зависимости от естественной толщины монослоя материала растущей пленки.

В пространстве технологических параметров процесса с переменными – доза I-го прекурсора, параметры газа / плазмы II-го прекурсора, температура подложки, длительность фаз откачки в цикле, – исследуется область, где отсутствует зависимость скорости роста пленки от этих параметров, т.е. в системе есть технологическое окно для реализации ALD-механизма роста. Ростовые зависимости от температуры, дозы (времени барботирования) I-го прекурсора, длительности фазы реакции с плазмой II-го прекурсора показаны на Рис.1, 2.

Задачи постановки и оптимизации процесса атомно-слоевого осаждения означают поиск технологического ALD-окна, обеспечивающего по-монослойный механизм роста, для избранной системы двух прекурсоров. Бинарная реакция между реагентами может активироваться термическим способом (термический ALD-процесс), однако использование плазмы газа-прекурсора II значительно расширяет область ALD-окна в сторону более низких температур и уменьшения времени ALD-цикла.

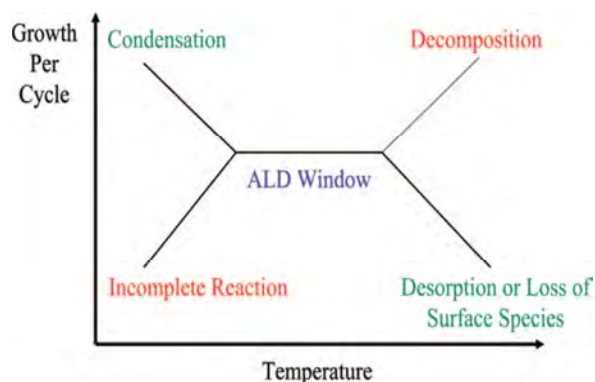
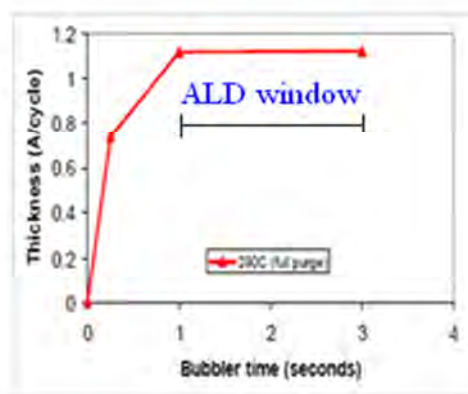
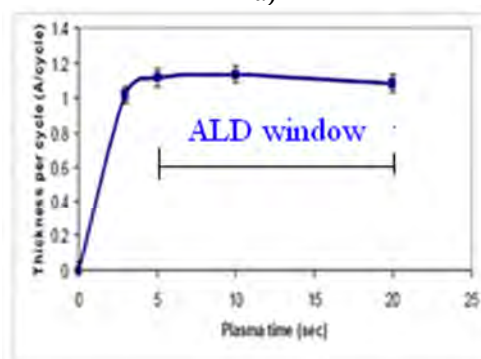


Рис. 1. Скорость роста пленки в ALD-цикле как функция температуры подложки и причины нарушения атомно-слоевого механизма роста [4].



а)



б)

Рис. 2. Технологическое ALD-окно для атомно-слоевого механизма роста пленки HfO_2 [5] в установке FlexAl: а) толщина / цикл от дозы I-го прекурсора; б) толщина / цикл от длительности реакции с плазмой O_2 – II-прекурсора.

Требования к прекурсорам, к плазмохимическим реакторам и реализации ALD цикла

I-прекурсор, содержащий металлическую компоненту, должен обладать комплексом свойств: (1) достаточная летучесть при температуре 35 – 300 °C; (2) *химическая* адсорбция монослоя молекул на поверхности подложки и *физическая* – последующих слоев;

(3) термическая стабильность при температуре роста; (4) достаточная скорость реакции со II-прекурсором; (5) отсутствие побочных реакций травления по отношению к подложке или растущей пленке. Преимущественно используются соединения Me-X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и металлоорганические соединения Me-R , Me-O-R , Me=N-R , MeNR_2 , $\text{Me(NR)}_2\text{CR}$, $\text{Me[O-(CR)}_3\text{-O]}$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) и др.

II-прекурсор обеспечивает полноту протекания бинарной реакции на поверхности. В термически стимулированных ALD процессах – это газ (пар H_2O , O_3 , NH_3 и др.) либо в PEALD – плазма газов (O_2 , N_2 , NH_3 , H_2 и др.) и их смесей. Идеальная ALD-реакция должна обеспечивать заданный хим. состав растущей пленки и полный перевод в газообразные продукты нецелевых компонентов в реагентах (органические лиганды, углерод, галогены).

Проблемы, вызванные неправильным выбором прекурсора либо условий ALD:

- термическая неустойчивость прекурсора – нарушает механизм самоограничения поверхностных реакций, ухудшает однородность толщины пленки, конформность осаждения, остатки лигандов в примесном составе;
- недостаточная скорость реакции I-го и II-го прекурсора – вызывает внедрение в пленку лигандов как примесей, требует увеличения времени ALD-цикла и снижает скорость роста;
- травление пленки прекурсором или продуктами реакции (в случае прекурсоров – галогенидов) – вызывает недостаточную конформность осаждения.

Физико-химические процессы в монослое растущей пленки диктуют требования к реакторам ALD и оборудованию в целом. Плазменное стимулирование реакций должно быть достаточно «мягким», чтобы не вызвать десорбции монослоя I прекурсора или его деструкции. Это означает, что поток высокоэнергетичных частиц (ионов, электронов) на подложку должен быть сведен к минимуму при достаточно большой концентрации активных радикалов плазмы. Исследования, плазмы кислорода, проведенные в камере коммерческого ALD-реакторе FlexAl (Рис. 3) показали, что в зоне осаждения n_{i+} , $n_e \sim 10^9 \text{ см}^{-3}$, в то время как $n_{[\text{O}^*]} \sim 10^{13}\text{-}10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($p=15 \text{ мТорр}$), при достаточно высокой мощности, вкладываемой в индуктивный ВЧ-разряд (400-600 Вт @ 13.56 Гц)

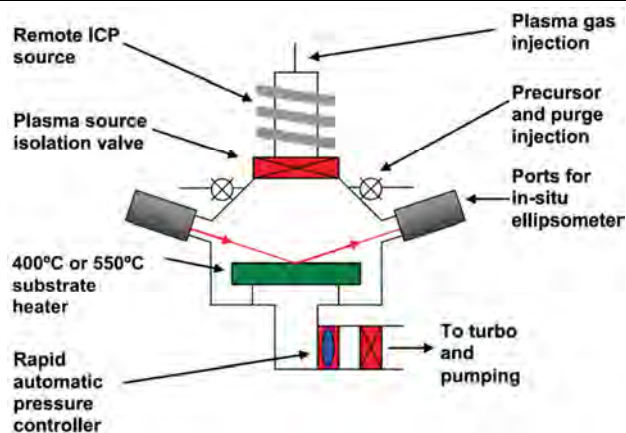


Рис. 3. Схема плазмохимического ALD-реактора установки FlexAl (Oxford Instruments, UK).

Такое соотношение ионов и нейтралов плазмы достигается выведением зоны роста пленки в далекую диффузионную область плазмы. Различие времени жизни ионов ($< 100 \text{ мкс}$) и нейтральных активных радикалов ($10 - 100 \text{ мс}$) обеспечивает необходимый баланс частиц. Предотвращение высокоэнергетичной ионной бомбардировки монослоя обеспечивается плавающим потенциалом подложки.

Необходимыми компонентами ALD-реактора являются регулируемые быстрые дозирующие газовые клапаны ($10 - 3000 \text{ мс}$, точность $\sim 1 \text{ мс}$), быстродействующий высоковакуумный затвор «бабочка», обеспечивающий оперативное установление рабочего давления и откачку камеры до базового вакуума $2 \times 10^{-6} \text{ Торр}$ в цикле. Пример реализации ALD-цикла, в котором осаждается 1 монослой HfO_2 с использованием прекурсора ТЕМАН ($\text{Hf[N(C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_4]$), показан на Рис. 4.

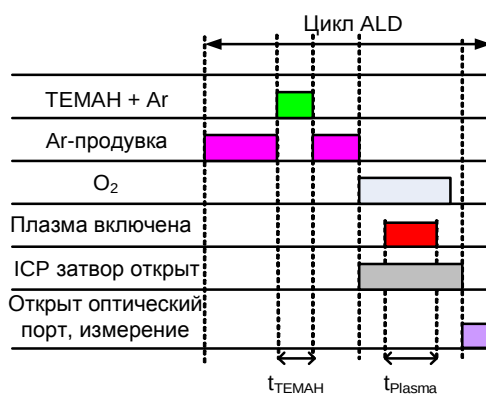


Рис.4. Реализация PEALD-цикла роста HfO_2 в установке FlexAl [5].

Диагностика *in situ* в процессах ALD

Адсорбция на поверхности, физико-химические реакции и рост пленки на уровне монослоя могут быть эффективно зарегистрированы методами спектральной эллипсометрии. Изменения в поляризации падающего на поверхность зондирующего пучка позволяют зафиксировать наличие роста, начиная с островкового заполнения поверхности (Рис. 2). По мере увеличения толщины пленки (>20 нм), измеряя спектральные зависимости оптических констант пленки, можно контролировать отклонения от заданного химического состава. Включение эллипсометрии в ALD-цикл (Рис.4) позволяет осуществлять мониторинг атомно-слоевого характера роста на протяжении всего процесса (Рис. 5).

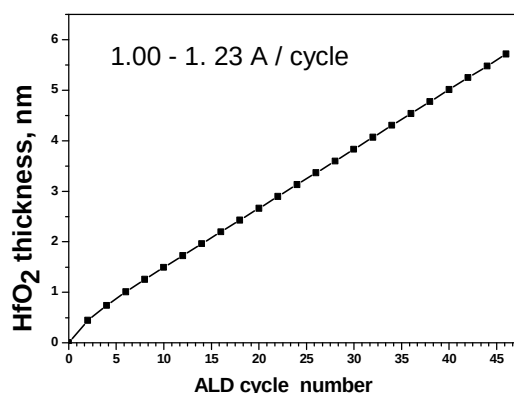


Рис.5. Диагностика PEALD-роста пленки HfO₂ спектральной эллипсометрией [5].

Очень важен начальный этап, рост первого монослоя. Не всегда зависимость от числа циклов линейна, как показано на Рис. 5. С некоторыми прекурсорами зародышеобразование проходит более сложно. Например, при росте пленки Pt было установлено [6], что полноценная адсорбция 1-го монослоя и линейный рост начинается после 70 «инкубационных» циклов.

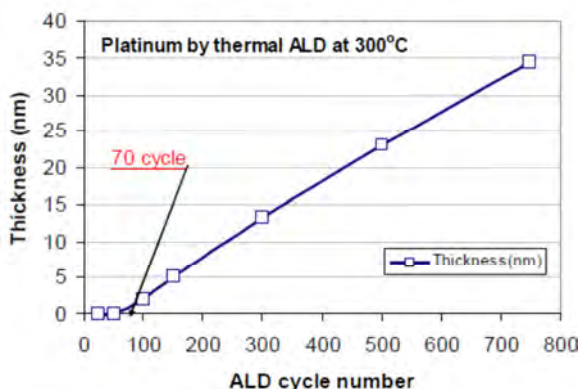


Рис.6. Диагностика ALD-роста пленки Pt при помощи спектральной эллипсометрии [6].

Использование плазмостимулированного процесса позволяет снизить это число до 20 циклов.

Обзор разработанных ALD технологических процессов для нанoeлектроники

К настоящему моменту атомно-слоевым осаждением синтезировано более 100 материалов. Для применений в структурах электронных приборов уже исследован и продолжает разрабатываться достаточно обширный спектр ALD-процессов, позволяющий синтезировать пленки как традиционных, так и новых материалов. Среди них:

- пассивирующие покрытия Al₂O₃, AlN
- конформные изолирующие пленки SiO₂, SiN_x;
- high-k диэлектрики SiON, HfO₂, La₂O₃, LaAlO, Ta₂O₅, TiO₂ для МДП-структур;
- сегнетоэлектрики AlN, TiO₂; SrTiO₃
- каталитические пленки металлов Pt, Ru для роста нанотрубок;
- пленки металлов и металлических соединений Cu, W, Mo, Ti, HfN, TaN, TiN как барьерные слои и элементы затворных стеков НКMG-транзисторов;
- оптически прозрачные проводящие покрытия ITO (In₂O₃:Sn) для фотовольтаики;
- полупроводниковые пленки ZnO, ZnS, ZnSe, GaAs, GaP, Si, Ge.

Продемонстрированы примеры применений ALD-пленок как для планарных микро- и наноструктур, так и для 3D-приборов и структур MEMS.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант №14-07-00844

Библиографический список

1. Алесковский В.Б. «Остовная гипотеза и опыт синтеза катализаторов». Диссертация д.х.н., 1952.
2. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. //Журн. Физ. Химии. 1968. Т. 42. С. 1210.
3. Ritala M, Leskela M. // Nanotechnology, 1999, V. 10. P. 19–24.
4. George S. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 111–131.
5. Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В., Лукичев В.Ф., Орликовский А.А. //Труды 3-го Всероссийского семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы. Иркутск, 2013, с.34-36.
6. Knoops H.C., Mackus A., Donders M. et al. // ECS Trans. 2008. V. 16(4) P. 209-218.

Электрофизическое воздействие заряженных частиц плазмы на микроорганизмы *Electrophysical action of plasma charged particles on microorganisms*

Акишев Ю.С.^{1,2}, Грушин М.Е.¹, Каральник В.Б.¹, Петряков А.В.¹, Ермолаева С.А.³,
Сысолятина Е.В.³

Akishev Yu.S., Grushin M.E., Karalnik V.B., Petryakov A.V., Ermolaeva S.A., Sysolyatina E.V.

¹ГНЦ РФ ТРИНИТИ, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, 12, 142190 akishev@triniti.ru

²National Research Nuclear University 'MEPhI', Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409

³Научно-исследовательский Институт Эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, г. Москва 123098, ул. Гамалеи 18

Важнейшей проблемой клиники инфекционных болезней и медицинской микробиологии является неуклонный рост числа заболеваний, вызываемых антибиотико-устойчивыми штаммами микроорганизмов. Ситуация усугубляется тем, что наряду с расширением спектра неэффективных антибиотиков в отношении классически «проблемных» бактерий, таких как *Staphylococcus spp.*, *Pseudomonas spp.*, *Burkholderia spp.*, возникают резистентные штаммы микроорганизмов, ранее не представлявших терапевтических проблем, примерами которых являются *Legionella spp.*, *Enterococcus spp.* и др. С другой стороны, способность бактерий образовывать биопленки, в том числе на раневых поверхностях и изделиях медицинского назначения, в которых они намного устойчивее к любым воздействиям, еще более усложняет задачу по деконтаминации.

В такой ситуации необходимы разработка и внедрение в медицинскую практику современных технологий, основанных и на использовании газообразной низкотемпературной плазмы (НТП). Важная особенность НТП состоит в том, что она неравновесна и потому создает большое количество химически активных агентов (заряженные и возбужденные частицы, свободные радикалы, электрические поля и УФ-излучение) при практически комнатной температуре плазмообразующего газа. Интерес биомедицины к НТП обусловлен ее бактерицидными свойствами. Одновременное воздействие всех агентов НТП на микроорганизмы увеличивает интегральный бактерицидный эффект НТП (возможно и за счет синергизма агентов), но при этом сильно усложняет выяснение физико-химических механизмов взаимодействия агентов с разными компонентами клетки, а также механизмов синергизма плазменных агентов. По этой причине указанные механизмы до сих пор практически не выяснены. Отсутствие механизмов бактерицидного действия НТП не позволяет сформулировать требования к плазме, необходимой для решения конкретной биомедицинской проблемы, что сдерживает разработку перспективных плазменных

технологий и их внедрение в медицинскую практику. В общем случае взаимодействие НТП с биомembrанами может быть многостадийным вплоть до полного разрушения клетки (лизис). В докладе будет рассмотрена начальная, самая быстрая стадия НТП-инактивации, на которой не успевает развиваться стрессовый ответ бактериальной клетки. При этом будет учтено, что основными агентами НТП, воздействующими на биологические мишени, являются ультрафиолетовое излучение (TJV), заряженные частицы и электрические поля, ими созданные (E), а также радикалы и другие активные нейтральные частицы (R). Длина поглощения UV намного превышает характерный размер клеток, поэтому оно воздействует одновременно на все (наружные и внутренние) компоненты клетки, что указывает на важность геометрического фактора (отношение площади внешней поверхности клетки к ее объему). R-агенты в отсутствие других поражающих факторов воздействуют в первую очередь на внешние структуры клетки. Заряженные частицы НТП могут оказывать прямое биохимическое действие на клетки, но в определенных условиях более эффективным может оказаться их электрофизическое воздействие.

В докладе будут представлены результаты исследований для случая, когда электрофизическое воздействие является определяющим. При этом будут рассмотрены два предельных случая: 1) электрический заряд откладывается на клетке очень быстро и внутри клетки возникают сильные электрические поля, индуцирующие ее пробой, и 2) электрический заряд откладывается очень медленно и электрофизический эффект будет определяться изменением сорта отрицательных ионов вблизи внешней стенки клеточной мембраны. Оба указанных эффекта способствуют увеличению проницаемости мембраны для R-агентов плазмы, что может привести к возникновению синергизма при одновременном воздействии на клетку R и E агентами НТП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-02-01067, грант № 14-02-31490_мол).

Плазмохимические процессы, инициируемые газовыми разрядами в контакте с жидкостями

Plasma Chemical Processes Initiated by Gas Discharges in Contact with Liquids

Титов В.А.

Titov V.A.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: tva@isc-ras.ru*

Atmospheric pressure gas discharges excited between metal and liquid electrolyte electrodes or in a liquid volume are the sources of non-equilibrium plasmas for a lot of promising applications in chemistry, environmental protection, material treatment and medicine. At relatively low discharge current atmospheric pressure dc discharge with water (or electrolyte solution) cathode has a typical glow discharge structure and properties similar to those of a dc discharge with metal electrodes. At the same time, there are at least three important specific features of the discharges with liquid electrodes: (1) high voltage drop near a liquid cathode owing to low efficiency of electron emission from liquids, (2) non-equilibrium transfer of solvent and dissolved substances from a liquid cathode to gas phase caused by ion sputtering and influencing plasma properties, (3) formation of active species not only in a plasma volume but in a thin liquid layer.

Ion sputtering of liquid influences strongly plasma composition and properties: electric field strength and current density in positive column, electron energy distribution function, populations of excited states of plasma components, discharge emission spectra. Sputtering process can be characterized by a transfer coefficient – number of particles being sputtered from the liquid per one bombarding ion. According to experimental data and simulation by classical molecular dynamics method, values of transfer coefficients are about 50–500 particles/ion for water and 10^{-3} – 1 particles/ion for dissolved substances and depend on liquid composition and ion energy (cathode voltage drop). Simulation show the ions of dissolved salts are sputtered both as ion pairs in the water clusters and as solvated cations and anions. The ratio between the various sputtered species depends on the ions energy and flux density. Small concentration of alkaline metal atoms in plasma can change a balance of charge particles drastically.

Now, growing interest is seen to various types of discharges with liquids as tools for water disinfection, destruction of pollutants, polymer surface modification, biomedical applications and nanofabrication. Examples of some promising applications of plasma-solution systems will be given in presentation.

Электрические разряды, возбуждаемые при атмосферном давлении между твердым и жидким (вода или растворы электролитов) электродами, а также в парогазовых пузырьках в объеме жидкостей, привлекают внимание исследователей как генераторы неравновесной плазмы для различных приложений.

В докладе на основе литературных данных рассматриваются способы возбуждения разрядов, контактирующих с жидкостями, физические свойства отдельных типов разрядов, процессы, протекающие в газовой и в жидкой фазах, а также направления практического использования таких плазмохимических систем.

Для возбуждения плазмы, контактирующей с жидкостями, используются импульсные высоковольтные разряды, диэлектрический барьерный разряд, разряд

постоянного тока, высокочастотные и сверхвысокочастотные разряды.

Наиболее подробно исследованы свойства разрядов постоянного тока с одним или двумя жидкими электродами, при этом жидкий электрод, как правило, играет роль катода. При относительно низком токе (1 – 100 мА) разряд обладает структурой и свойствами, типичными для тлеющего разряда атмосферного давления с металлическими электродами. Однако имеется ряд важных специфических отличий, среди которых можно отметить следующие: (а) высокие значения катодного падения потенциала (~500 – 700 В), зависящие от состава раствора-катода и величины его pH; (б) наличие переноса молекул растворителя и растворенных веществ в плазму из-за распыления жидкого катода ионной бомбардировкой; (в) зависимость

напряженности поля, поддерживающего плазму, от состава раствора-катода; (г) образование химически активных частиц не только в зоне плазмы, но и в растворе, который используется в качестве электрода. Таким образом, состав и свойства плазмы оказываются тесно связанными с составом и свойствами жидкого электрода.

Процесс распыления жидкого катода может быть охарактеризован коэффициентом переноса – количеством частиц растворителя и растворенного вещества, распыляемых в газовую фазу, в расчете на один падающий на катод ион (аналогом коэффициента катодного распыления в классическом тлеющем разряде). Эксперименты дают значения коэффициентов переноса растворителя (воды) 50 – 500 частиц/ион, а для компонентов растворенного вещества 10^{-3} – 1 частиц/ион в зависимости от состава жидкой фазы и энергии ионов (катодного падения потенциала).

Расчеты методом классической молекулярной динамики показали, что значительная часть растворителя может распыляться в виде кластеров, а растворенное вещество – как в виде сольватированных катионов и анионов, так и в виде ионных пар в составе водных кластеров.

В спектрах излучения плазмы наблюдаются не только линии и полосы, связанные с возбуждением исходных компонентов газовой фазы, но и продуктов распыления жидкого катода, а также продуктов их реакций. Например, при использовании в качестве катода водного раствора хлорида кальция в спектрах наряду с линиями атомов Ca присутствуют полосы, отвечающие соединениям CaO и CaOH.

Эксперименты и расчеты показывают, что появление в газовой фазе продуктов распыления жидкого катода влияет на напряженность поля, поддерживающего плазму, заселенности электронных и колебательных уровней компонентов плазмы, на вид функции распределения электронов по энергиям и коэффициенты скоростей процессов с участием электронов.

Появление в газовой фазе молекул воды сопровождается снижением средней энергии электронов и коэффициентов скоростей процессов с их участием. При мольной доле атомов щелочных металлов в плазме $\sim 10^{-5}$ частота их ионизации может превышать частоту ионизации основных исходных компонентов газа (азота и кислорода). Спектральные измерения показали, что такая мольная доля атомов натрия может реализоваться при использовании в

качестве катода раствора NaCl с концентрацией ~ 0.5 моль/л.

Основная информация о составе активных частиц в плазме разрядов, контактирующих с жидкостями, получена на основе кинетического моделирования. Расчеты позволяют прогнозировать концентрации в газовой фазе радикалов O, OH, HO_2 , а также молекул H_2O_2 и O_3 , которые представляют интерес с точки зрения взаимодействия с биомолекулами. Данные о концентрациях активных частиц, полученные в разных работах, различаются более чем на порядок величины, что обусловлено отличиями как в наборах учитываемых процессов, так и в составе и параметрах плазмы, для которой выполняется моделирование. Экспериментальные данные имеются лишь о концентрациях радикалов OH и атомов кислорода в основном состоянии для случая разряда с жидким катодом (рисунок).

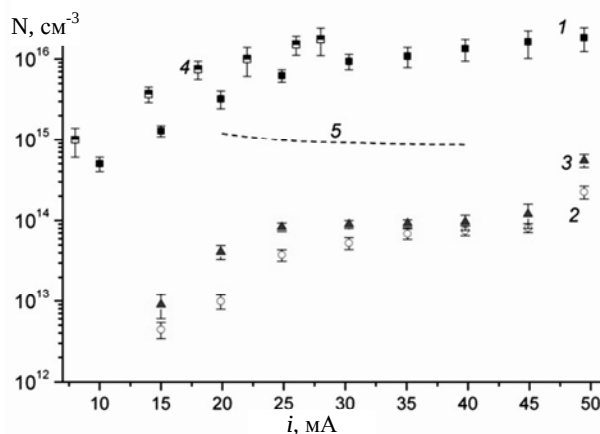


Рис. Концентрации атомов $\text{O}(^3P)$ (1), $\text{Na}(^2S)$ (2) по результатам спектральных измерений, Na по анализу конденсата (3), OH-радикалов (4), $\text{O}(^3P)$ по результатам расчета (5).

Действие газовых разрядов на воду и растворы электролитов приводит к генерации активных частиц в жидкой фазе: H, O, OH, HO_2 , H_2O_2 , e_{solv} . Кроме того, возможен переход части активных частиц из плазмы в жидкость.

Для регистрации радикалов в жидкой фазе используют их реакции с акцепторами, концентрацию пероксида водорода определяют спектрофотометрически или методом иодометрического титрования. По данным разных авторов выходы сольватированных электронов при действии разрядов на водные растворы составляют 10^{-4} – 10^{-2} частиц/эВ, атомов H – $\sim 10^{-5}$ частиц/эВ, радикалов OH – 10^{-5} – 10^{-2} , HO_2 – $\sim 10^{-3}$ частиц/эВ. Эти значения зависят как от способа возбуждения разряда и рассеиваемой мощности, так и от состава жидкой фазы.

При моделировании процессов с участием активных частиц в жидкостях основной проблемой является отсутствие надежных данных о кинетических характеристиках генерации первичных активных частиц под действием газового разряда. Поэтому при расчетах эти характеристики, как правило, используют в качестве варьируемых параметров, добиваясь наилучшего согласия результатов расчета с измеряемой концентрацией продуктов тех или иных реакций, например, пероксида водорода.

Среди перспективных направлений применения разрядов, контактирующих с жидкостями, выделим следующие:

- а) спектральный анализ состава воды и растворов неорганических соединений;
- б) разрушение органических загрязнителей в воде;
- в) биомедицинские приложения, включая инактивацию болезнетворных микроорганизмов, стерилизацию материалов и изделий;
- г) модифицирование полимерных материалов, в том числе, путем иммобилизации на поверхности биологически и каталитически активных веществ;
- д) инициирование процессов полимеризации в растворах;
- е) получение нано- и микроструктур на основе углерода, металлов и их оксидов.

В докладе рассматриваются примеры, иллюстрирующие перечисленные направления.

Разряды атмосферного давления в процессах очистки воды

Atmospheric pressure discharges for processes of water purification

Рыбкин В.В., Бобкова Е.С.

Rybkin V.V., Bobkova E.S.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: rybkin@isuct.ru*

This report deals with the consideration of application of atmospheric pressure discharges for water purification from organic substances. Possibilities of different kinds of discharges are discussed. Mechanisms of decomposition processes including reactions of initiation and formation and loss of by-product are presented.

Внимание к разрядам атмосферного давления, находящихся в контакте с водными растворами в существенной степени обусловлено возможностями их использования для очистки воды от органических загрязнений.

Основными преимуществами таких систем являются: 1) возможности разложения любых органических веществ, даже наиболее стойких 2) не требуется применения каких-либо реагентов, поскольку активные частицы появляются в растворе под действием разряда 3) высокие скорости процессов разложения. Для этих целей используют коронный разряд, контактный тлеющий разряд, импульсный стримерный разряд над раствором и в нем, диэлектрический барьерный разряда (ДБР), разряд скользящей дуги и диафрагменный разряд. В работе приводятся типичные конструкции реакторов для реализации таких разрядов, а также электрофизические параметры разряда. Демонстрируются возможности плазменного воздействия для разложения разнообразных химических загрязнителей воды.

Для оптимизации таких систем требуются сведения как о скоростях образования-гибели активных частиц в газовой фазе, так и скоростях процессов, протекающих в растворе. Для газовой фазы экспериментальные данные чрезвычайно ограничены ввиду отсутствия обоснованных методов диагностики. Имеются экспериментальные данные только о концентрациях озона и радикалов ОН. В такой ситуации моделирование выступает как эффективный метод исследований.

В работе приводятся результаты моделирования химического состава ДБР в кислороде с парами воды и контактного тлеющего разряда в воздухе с парами воды.

Модели построены на базы измеренных газовых температур и приведенных напряженностей электрических полей. Состав плазмы определялся путем совместного решения уравнения Больцмана, уравнений колебательной и химической кинетики. На основе модели определен химический состав разряда, выявлены основные реакции его определяющие и оценены потоки частиц на поверхность раствора.

Анализируется кинетика процессов, протекающих в воде при действии на нее разряда. На основе численной модели выбраны основные реакции, определяющие состав активных частиц, образующихся в воде. Сопоставление этих данных с данными по газовой фазе показывает, что наиболее вероятным путем образования активных частиц в растворе является диссоциация молекул воды под действием бомбардировки поверхности воды положительными ионами.

Приводятся экспериментальные данные по кинетике разложения фенола, образования продуктов в ДБР в кислороде и разряде постоянного тока в воздухе, а также данные по кинетике разложения продуктов деструкции (карбоновых кислот гидроксипроизводных фенола и альдегидов). Предложены кинетические модели протекающих при этом процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-02-01113 А.).

Модифицирование хитозана методами химии высоких энергий

Modification of chitosan by methods of high energy chemistry

Гильман А.Б., Демина Т.С., Акопова Т.А., Зеленецкий А.Н.

Gilman A.B., Demina T.S., Akopova T.A., Selenetskii A.N.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: adam@ispm.ru*

The review of the literature on modification of chitosan by methods of high energy chemistry: under the influence of low-temperature plasma, electron beams, high-energy ions and γ - irradiation was carried out. The main techniques of chitosan modification and the installations used in these processes were described. Some methods for studying the changes of the chitosan film surfaces were considered. The data testify the possibility of modified chitosan using in medicine and biotechnology were submitted.

Введение

Модифицирование биополимеров методами химии высоких энергий является одним из наиболее динамично развивающихся направлений исследований, так как позволяет быстро и в широких пределах варьировать свойства поверхности при сохранении исходных свойств в объеме материала [1]. Возможность направленно изменять химическую структуру, морфологию и другие характеристики поверхности представляет особый интерес при модифицировании материалов для применения в медицине и биотехнологиях.

Хитозан – природный полисахарид, биосовместимый и способный к биodeградации полимер, благодаря наличию в его структуре первичных аминогрупп обладающий разнообразными ценными биохимическими свойствами: биоадгезивностью, бактерицидным эффектом по отношению ко многим видам бактерий, способностью поддерживать процессы хондрогенеза и заживления ран и т.п.

В настоящем обзоре литературы мы попытались суммировать результаты исследований по обработке хитозана методами химии высоких энергий за последние годы и отразить основные направления их развития в данной области.

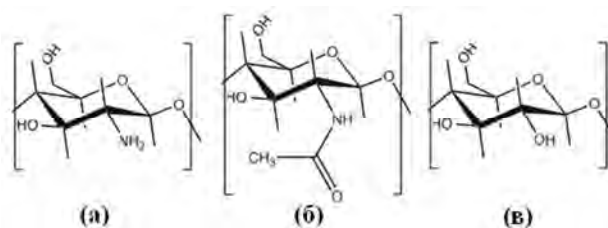
Хитозан. Химическая структура, свойства и области применения

Хитин и хитозан, который является продуктом его дезацетилирования, относятся к

полисахаридам, одной из групп биологических макромолекул. По распространенности в природе хитин не уступает целлюлозе и выполняет структурные и разнообразные биологические функции в тканях живых организмов [2]. Его источниками в природных условиях служат панцири ракообразных, остовы моллюсков и насекомых, некоторые виды грибов (содержание хитина 10–20%). Хитозан как таковой в природе практически не встречается, его получают химическим путем.

Производство хитозана в 2010 г. на мировом рынке оценивалось в 13.7 тыс. тонн с ростом производства к 2015 г. до 21.4 тыс. тонн [3].

Основное структурное звено – 2-амино-2-дезоксид- β -D-глюкоза (глюкозамин) – соединено в макромолекуле хитозана 1,4- β -гликозидной (ацетальной) связью (рис. а). Наряду с глюкозоаминовыми звеньями в состав полимерной цепи могут входить звенья N-ацетилглюкозамина (хитин) (рис. б) и около 10% 2-дезоксид- β -D-глюкозы (рис. в).



Структурные формулы (поли 1→4) звеньев, входящих в состав хитозана: 2-амино-2-дезоксид- β -D-глюкоза (а), 2-ацетида-2-дезоксид- β -D-глюкоза (б) и β -D-глюкоза (в)

Полимер, содержащий не менее 70% основных (деацетилированных) звеньев, растворим в одноосновных разбавленных минеральных и органических кислотах и способен к биodeградации в организме под действием неспецифических ферментов, например, лизоцима.

В зависимости от источников получения хитина, молекулярная масса (ММ) которого *in vivo* достигает миллиона и выше, и способов его деацетилирования заметно различаются физико-химические свойства хитозана, в частности его ММ, степень кристалличности, степень полидисперсности макромолекул и содержание в них основных структурных звеньев [4].

Хитозан является природным катионным полиэлектролитом, что определяет его биохимические свойства, такие как бактериостатическая и противовирусная активность, высокая сорбционная способность по отношению к ионам переходных металлов, жирам, белкам и ферментам. Одной из природных функций хитозана является ингибирование радикальных процессов, обусловленное захватом активных радикалов вторичными спиртовыми и свободными аминогруппами и распадом образующихся неактивных радикалов. Способность хитозана к биodeградации *in vivo* и биоадгезивность позволяют широко использовать его в качестве разнообразных матриц для тканевой инженерии. В настоящее время основными областями применения хитозана являются медицина, косметическая и фармацевтическая промышленность, экология, биохимия и биотехнология, в том числе некоторые направления генной инженерии, агрохимия и пищевая промышленность.

Химическое модифицирование хитозана

Хитозан можно модифицировать химически с проведением О- и/или N-замещения. Направление реакций зависит от условий их проведения. В кислотной среде или без катализаторов протекают, в основном, реакции по аминогруппам полимера. В щелочной среде реакционная способность гидроксильных групп выше. Возможность получения как не избирательно замещенных, так и направленно О- или N- замещенных производных хитозана, позволяет реализовать широкий спектр его химических превращений и получать разнообразные по строению и свойствам материалы, что стимулирует исследования в

этом направлении [5]. Химическое модифицирование хитозана позволяет улучшать его растворимость в различных средах, повышать механические характеристики изделий на его основе и способствует проявлению новых биологических свойств.

Одним из распространенных методов модифицирования является прямая сополимеризация виниловых мономеров с хитозаном [6]. В большинстве случаев синтез производных хитозана осуществляют в гомогенных или гетерогенных условиях с применением растворителей или органических разбавителей [7]. Существует также ряд работ по химическому модифицированию хитозана при воздействии давления со сдвигом на твердые реакционные смеси, этот метод основан на активации реагентов за счет образования центров взаимодействия (радикалы, ионы, свободные электроны), которые наблюдают и при высокоэнергетическом радиационном воздействии на полимеры [8]. Наиболее эффективным способом придания хитозану растворимости в водной и органической средах, позволяющим при этом сохранить его биохимические свойства, является прививка на цепь-основу полисахарида синтетических полимеров с различной гидрофильностью [9].

Модифицирование хитозана в плазме

Для модифицирования хитозана в плазме используют разряды в газовой (азот, воздух, кислород, инертные газы) и жидкой (водный раствор) фазах. Частота тока разряда может быть различной – применяют низкочастотный, высокочастотный (ВЧ-, 13.56 МГц) и микроволновый (СВЧ-, 2.45 ГГц) разряды, а также разряд постоянного тока. Установки могут быть как экспериментальными, так и промышленного производства – March PX-500 (США), Plasma Prep5 (Германия), Plasma Lab 80Plus (Великобритания), Плазма 600-Т (Россия) и DL-01 (Китай).

Модифицирование в плазме приводит, в основном, к изменению свойств поверхности хитозановых пленок и мембран. Оценку гидрофильно-гидрофобного баланса проводят путем измерения краевых углов смачивания и расчетов поверхностной энергии и ее компонентов. Для изучения морфологии используют методы сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), а для исследования химической структуры поверхности – методы Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Обработка поверхности хитозана в плазме в течение короткого времени (30 с – 10 мин) приводит к увеличению гидрофильности и снижению краевого угла смачивания по воде с 60–100°, характерных для исходных пленок и мембран, до практически полного растекания ($\theta = 11\text{--}12^\circ$). Наблюдается весьма существенное увеличение полной поверхностной энергии, в основном, за счет роста ее полярного компонента. Другим направлением может быть гидрофобизация поверхности пленки хитозана, например, с помощью полимеризации в плазме гексаметилдисилазана.

Согласно данным АСМ обработка поверхности хитозана в плазме может приводить как к увеличению, так и к снижению шероховатости поверхности. Изменения морфологии зависят от ряда факторов: частоты тока разряда, природы рабочего газа и длительности обработки. Следует отметить, что морфология исходных пленок также различается, что связано, по-видимому, как с макромолекулярными характеристиками полисахарида, так и с условиями формирования пленочных материалов. Плазмохимическое модифицирование, влияя преимущественно на аморфные домены образца, приводит к различным морфологическим изменениям в зависимости от параметров исходного образца и условий обработки.

Исследование влияния обработки в плазме на химическую структуру поверхности пленок и мембран хитозана методами ИК-спектроскопии и РФЭС показало, что основными факторами, являются природа рабочего газа и длительность обработки. Например, при использовании плазмы азота и аргона, уменьшается количество групп C–O, отнесенных к пику при 286.6 эВ [10]. При обработке в плазме O₂ увеличивается количество кислородсодержащих групп [11].

Применение плазмохимической обработки в биомедицинских целях

Основная часть работ связана с влиянием плазмохимической обработки пленок хитозана на адгезию и рост клеток *in vitro* на их поверхности. Взаимодействие клеток с материалом в первую очередь определяется сорбцией белков на его поверхности и зависит сразу от нескольких параметров – от химической структуры поверхности, ее заряда, морфологии и др., поэтому трудно установить прямую корреляцию между условиями обработки в плазме и их влиянием на биосовместимость. Так, обработка в ВЧ-разряде с использованием в качестве рабочих газов N₂ и Ar в большинстве

случаев положительно влияет на адгезию и рост клеток мышинных фибробластов L929 [10], фибробластов кожи человека [12] и клеток мышинных остеобластов MC3T3-E1 [13]. В [14] отмечена разница в адгезии клеток в зависимости от природы рабочего газа – обработка в аргоне увеличивает адгезию фибробластов кожи человека F1544 на 20–30%, а использование азота приводит к ее снижению. Исследование жизнеспособности клеток L929 на обработанных в плазме пленках хитозана [10] показало различие в зависимости от длительности обработки в плазме аргона или азота.

Обработку в плазме используют для прививки на поверхность хитозана дополнительных компонентов. Например, для получения матриц для регенерации нервной ткани на предварительно обработанные в плазме кислорода пленки и волокна из хитозана был иммобилизован ламинин [15]. В работе [16] на обработанные в плазме кислорода мембраны хитозана прививали эфир метакриловой кислоты и метоксигексоэтиленгликоля, что позволило улучшить адгезию клеток эпителия роговицы человека. В [17] проведено исследование влияния природы компонента, прививаемого на обработанный в плазме хитозан, на морфологию и рост клеток остеосаркомы человека SaOs-2.

В работе [18] исследовано влияние тлеющего разряда (13.56 МГц, N₂, 15 мин) на последующий ферментативный гидролиз пленок хитозана и их гемостатическую активность. Изучение влияния обработки порошка хитозана в СВЧ-разряде (2.45 ГГц, рабочие газы Ar, NH₃, NH₃/He) на свертываемость крови показало, что воздействие плазмы в среде смеси NH₃/He после предварительной обработки в разряде O₂ приводило к уменьшению времени свертывания крови на 55.2% [11]. Использование ВЧ-разряда в атмосфере гидразина (13.56 МГц, 100 Вт, 30 мин) привело к существенному увеличению антибактериальной активности хитозана по отношению к грамположительным бактериям (*Bacillus subtilis* и *Staphylococcus aureus*), при этом заметной супрессии грамотрицательных бактерий не наблюдалось [19].

Приведенные результаты показывают несомненную перспективность данного подхода для модифицирования материалов на основе хитозана. Однако, значительное количество переменных параметров обработки (тип разряда, сила тока, вид газа, давление в газовой фазе, время обработки и т.д.) и неоднозначность их влияния, а также многочисленность факторов, ответственных за биоактивность материала, требуют систематических исследований для

качественного прогнозирования эффекта обработки в плазме.

Модифицирование хитозана с помощью g- облучения

γ -Облучение используют, в основном, для получения низкомолекулярного хитозана из природных объектов (хитина и хитозана), выделенных, например, из панцирей крабов, креветок и т.п. Так, методами ГПХ, Фурье-ИК-спектроскопии и ЭПР было показано, что при γ -облучении хитозана, полученного из хитина, дозой 300 кГр величина среднего молекулярного веса уменьшалась от 690000 до 20900 Да с сохранением химической структуры и снижением полидисперсности [20]. С помощью γ -облучения были получены наноразмерные частицы хитозана (1–100 нм) при одновременном уменьшении его молекулярного веса [21].

Прививка под воздействием малых доз γ -облучения (до 20 кГр) на поверхность хитозана специфических мономеров, в частности, 2-гидроксиэтилметакрилата, заметно повышала биосовместимость с кровью и приводила к изменению физико-химических свойств поверхности [22].

Воздействие высокоэнергетических ионов

Для модифицирования хитозана применяют воздействие высокоэнергетических ионных пучков – процесс иммерсионной ионной имплантации, приводящий, в зависимости от энергии пучка, к уменьшению молекулярной массы хитозана (энергия пучка МэВ) и образованию зарядовых состояний (энергия пучка кэВ), обеспечивающих улучшение адсорбционных, медико-биологических и разделительных свойств пленок и мембран на его основе. Используют, как правило, пучки протонов с энергией 30 МэВ [23], а также ионов аргона, азота и кислорода с энергией 15–120 кэВ [24]. При облучении пучком протонов [23] (циклотрон MC-50 Scanditronics Co., Sweden, энергия 30 МэВ, ток 50 нА, время обработки 5–10 мин) дисков, полученных прессованием порошка хитозана, наблюдали уменьшение его молекулярной массы до 2–3 раз с одновременным заметным увеличением полидисперсности.

Значительное изменение адсорбционных и медико-биологических характеристик мембран из хитозана в результате облучения пучком ионов азота или аргона (энергия 15–25 кэВ, доза 10^{13} – 10^{15} ионов/см², давление 10 Па) было показано на примере прикрепления клеток

фибробластов кожи человека F1544 [14]. Было найдено, что облучение ионами Ag приводит к увеличению адсорбции клеток, а ионами азота – к ее уменьшению.

Воздействие пучка электронов

Воздействие электронных пучков (обычно сканирующий ускоритель электронов Cockcroft–Walton, 2 МэВ) используют, в основном, для получения композитных гидрогелей на основе хитозана [25]. Такие композиты были получены с поливиниловым спиртом, крахмалом и активированным углеродом, они обладали существенно лучшими механическими и антибактериальными свойствами. Было также показано [26], что при облучении хитозана электронами с энергией ~ 5 эВ гидроксильные группы оказываются более устойчивыми, чем амино/амидные группы. Вероятно, наличие реакционно-способных боковых групп защищает основную полисахаридную цепь от деструкции. В то же время, облучение высокоэнергетическим электронным пучком приводит к существенному снижению молекулярного веса хитозана и увеличению растворимости [27]. Так, воздействие пучка электронов с энергией 20–250 кГр на порошок хитозана с ММ = 710000 Да приводит к снижению ММ полимера до 10 раз.

Заключение

Приведенные данные свидетельствуют, что модифицирование хитозана различными методами химии высоких энергий несомненно перспективно, так как позволяет изменять его структуру и свойства, расширять области применения, в том числе в медицине и биотехнологиях. Следует, однако, отметить, что в силу междисциплинарного характера, во многих работах уделяют недостаточно внимания условиям проведения обработки или характеристикам используемого хитозана. К сожалению, работы по модифицированию хитозана методами химии высоких энергий, представленные в настоящее время в литературе, направлены, в основном, на получение практического эффекта и часто не отражают важности фундаментальных исследований в этой области.

Библиографический список

1. Bauer S., Schmuki P., von der Mark K., Park J. // *Prog. Mater. Sci.* **2013**. V. 58. p. 261.
2. Хитин и хитозан: природа, получение и применение / Под ред. Варламова В.П., Немцева С.В., Тихонов В.Е. М.: PXO. 2010. 292 с.
3. Хитозан / Под ред. Скрыбина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. М.: Центр «Биоинженерия» РАН. 2013. С. 3.
4. Rege P.R., Block L.H. // *Carbohydr. Res.* 1999. V. 321. p. 235.
5. Polysaccharides: Development, properties and applications / Tiwari A. (Eds). NY.: Nova Science Publishers. 2010. p. 151.
6. Sashiwa H., Yamamori N., Ichinose Y., Sunamoto J., Aiba S. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. p. 1250.
7. Mourya V.K., Inamdar N.N. // *React. & Funct. Polym.* 2008. V. 68. p. 1013.
8. Focus on Chitosan Research / A.N. Ferguson, A.G. O'Neill (Eds.). N.Y.: Nova Science Publishers. 2011. p. 223.
9. Polysaccharides: Development, Properties and Applications / Tiwari A. (Ed.). N.Y.: Nova Science Publishers Inc. 2010. p. 113.
10. Silva S. S., Luna S. M., Gomes M. E., Benesch J., Pashkuleva I., Mano J. F., Reis R. L. // *Macromol. Bioscience*. 2008. V. 8. p. 568.
11. Ogino A., Kral M., Yamashita M., Nagatsu M. // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 255. p. 2347.
12. Zhu X., Chian K. S., Chan-Park M. B. E., Lee S. T. // *Biomed. Mat. Res. A*. 2005. V. 73. p. 264.
13. Hsu S., Lin C.H., Tseng C.-S. // *Biofabrication*. 2012. V. 4. № 1. doi:10.1088/1758-5082/4/1/015002.
14. Saranwong N., Inthanon K., Wongkham W., Wanichapichart P., Suwannakachorn D., Yu L.D. // *Nucl. Instrum. & Meth. B*. 2012. V. 272. p. 386.
15. Hsu S.-H., Kuo W.-C., Chen Y.-T., Yen C.-T., Chen Y.-F., Chen K.-S., Huang W.-C., Cheng H. // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. p. 6606.
16. Yin S., Ren L., Wang Y. // *Plasma Sci. & Techn.* 2013. V. 15. p. 1041.
17. Lopez-Perez P.M., Marques A. P., da Silva R.M. P., Reis R.L., Pashkuleva I. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. p. 4064.
18. Rao S. B., Sharma C. P. // *J. Biomed. Mater. Res.* 1997. V. 34. p. 21.
19. Uygun A., Kiristi M., Oksuz L., Manolache S., Ulusoy S. // *Carbohydr. Res.* 2011. V. 346. p. 259.
20. Gryczka U., Dondi D., Chmielewski A.G., Migdal W., Buttafava A., Faucitano A // *Radiat. Phys. & Chem.* 2009. V. 78. p. 543.
21. Pasanphan W., Rimdusit P., Choofong S., Piroonpan T., Nilsuwankosit S. // *Radiat. Phys. & Chem.* 2010. V. 79. p. 1095.
22. Casimiro M.H., Gil M.H., Leal J.P. // *Intern. J. Pharmaceut.* 2010. V. 395. p. 142.
23. Kim M.-S., Choi Y.-J., Park H.-S., Noh I. // *J. Phys. & Chem. Solids*. 2008. V. 69. p. 1569.
24. Inthanon K., Saranwong N., Wongkham W., Wanichapichart P., Prakrajang K., Suwannakachorn D., Yu L.D. // *Surf. & Coat. Tech.* 2012. V. 229. p. 112.
25. Zhao L., Mitomo H., Zhai M., Yoshii F., Nagasawa N., Kume T. // *Carbohydr. Polym.* 2003. V. 53. p. 439.
26. Ryzhkova A., Jarzak U., Schafer A., Baumer M., Swiderek P. // *Carbohydr. Polym.* 2011. V. 83. p. 608.
27. Chmielewski A.G., Migdal W., Swietoslawski J., Swietoslawski J., Jakubaszek U., Tarnowski T. // *Radiat. Phys. & Chem.* 2007. V. 76. p. 1840.

Использование плазменно-топливных систем на пылеугольных тепловых электростанциях Казахстана

The application of plasma-fuel systems on dust-coal heat power-stations of Kazakhstan

Мессерле В.Е., Устименко А.Б.*

Messerle V.E., Ustimenko A.B.

*Институт проблем горения, 050012 Алматы, ул. Богенбай батыра, 172,
Институт Теплофизики СО РАН, 630070, Новосибирск, ул. академика Лаврентьева, 1
* Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
050040 Алматы, ул. аль-Фараби, 71, E-mail: ust@physics.kz*

This paper presents the results of research and application of direct-flow, vortex and muffle plasma-fuel systems for coal-fired boilers of thermal power plants at Ust-Kamenogorsk, Shakhtinsk, and Almaty (TPP-2 and TPP-3) (Kazakhstan). In the technology of plasma-assisted combustion pulverized coal is replaced traditionally used for the boiler start up and pulverized coal flame stabilization fuel oil or natural gas.

Введение

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримую перспективу (до 2100 г.) ориентирована на использование органического топлива, главным образом низкосортных углей, доля которых в выработке электроэнергии составляет 40%, а тепловой – 24%. В этой связи повышение энергоэффективности пылеугольных тепловых электростанций является приоритетной задачей современной теплоэнергетики. Рассматриваемые плазменно-топливные системы (ПТС) для безмазутной растопки котлов, подхвата и стабилизации горения пылеугольного факела отвечают этим требованиям. В последнее время актуальность этой плазменной технологии возрастает еще больше в связи с истощением запасов нефти и газа, снижением качества твердых топлив и замедлением прироста мощностей АЭС.

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований и применения прямоточных, вихревых и муфельных ПТС на пылеугольных котлах Усть-Каменогорской ТЭЦ, Шахтинской ТЭЦ, Алматинской ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 (Казахстан). Исследованы ПТС на котлах с системами пылеприготовления с прямым вдуванием пыли (Шахтинская ТЭЦ и Алматинская ТЭЦ-2) и промежуточным бункером пыли (Усть-Каменогорская ТЭЦ и Алматинская ТЭЦ-3) [1-6].

В основе технологии плазменного воспламенения угля и реализующих ее ПТС лежит электротермохимическая подготовка топлива к сжиганию (ЭТХПТ). Суть ЭТХПТ заключается в нагреве плазменным факелом при

дефиците кислорода потока пылеугольной смеси в специальной камере до температуры, превышающей температуру самовоспламенения данного угля. При этом происходит практически полный выход летучих и частичное сгорание и/или газификация углерода угля. В результате в топке полученная топливная смесь или высокореакционное двухкомпонентное топливо (ВДТ), состоящее из горючего газа и коксового остатка, воспламеняется при смешении с вторичным воздухом и устойчиво горит без использования для стабилизации факела второго вида высокореакционного топлива (газа или мазута) даже в холодной топке. Процесс ЭТХПТ осуществляется в ПТС.

Результаты и их обсуждение

В основе технологии плазменного воспламенения угля и реализующих ее ПТС лежит электротермохимическая подготовка топлива к сжиганию (ЭТХПТ). Суть ЭТХПТ заключается в нагреве плазменным факелом при дефиците кислорода потока пылеугольной смеси в специальной камере до температуры, превышающей температуру самовоспламенения данного угля. При этом происходит практически полный выход летучих и частичное сгорание и/или газификация углерода угля. В результате в топке полученная топливная смесь или высокореакционное двухкомпонентное топливо (ВДТ), состоящее из горючего газа и коксового остатка, воспламеняется при смешении с вторичным воздухом и устойчиво горит без использования для стабилизации факела второго вида высокореакционного топлива (газа или

мазута) даже в холодной топке. Процесс ЭТХПТ осуществляется в ПТС.

Рассмотрим процесс ЭТХПТ на примере оснащенного вихревой ПТС котла БКЗ-75 Шахтинской ТЭЦ (рис. 1). Четыре горелки установлены по две с фронта и с тыла в один ярус (рис. 1 а). В котле сжигается каменный уголь зольностью 30 % с расходом через горелку (или ПТС) 3200 кг/ч. Расход первичного воздуха через горелку – 6400 кг/ч, мощность плазмотрона – 200 кВт и длина ПТС (рис. 1 б) – 2,3 м. Численное моделирование процесса ЭТХПТ в ПТС выполнено с помощью одномерной математической модели Plasma-Coal [1, 2]. В ней детально рассматриваются аэродинамика, теплообмен и кинетический механизм термохимических превращений топлива в двухфазном потоке с плазменным источником. Результаты расчетов по модели позволили определить геометрические размеры ПТС, необходимую мощность плазмотрона, температуру, скорость и состав продуктов ЭТХПТ (табл. 1). Эти результаты использовались в качестве начальных условий для трехмерного численного моделирования горения ВДТ в топке котла БКЗ-75 с

использованием программы Cinar ICE [3, 5, 6]. Результаты 3D моделирования показали, что при работающих ПТС воспламенение пылеугольного факела начинается раньше, фронт горения смещается к месту установки ПТС в топке котла, что приводит к снижению температуры отходящих газов, концентрации в них оксидов азота и мехнедожога топлива, по сравнению с традиционным режимом сжигания угля без плазменной активации горения.

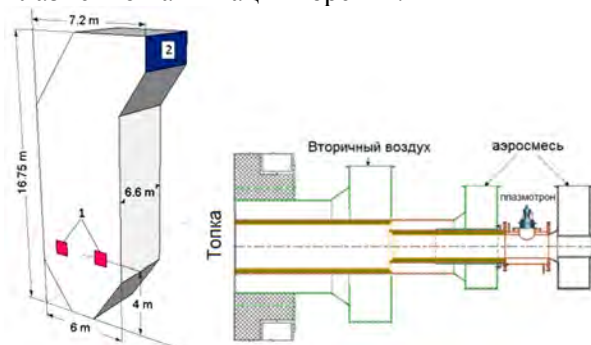


Рис. 1. Общий вид топки котла БКЗ-75 паропроизводительностью 75 т/ч (а) и ПТС (б): 1 – амбразуры для установки ПТС, 2 – сечение поворотной камеры котла.

Таблица 1. Состав продуктов ЭТХПТ

Состав газовой фазы (об.% и кг/ч)								A^c , кг/ч	C^c , кг/ч
H_2	CO	CH_4	C_6H_6	CO_2	H_2O	N_2	O_2		
14.2	18.4	0.3	0.6	6.8	2.9	56.4	0.3	1123.2	816.0
88.5	1599.0	14.0	133.8	931.2	162.8	4911	31.0		
Температура газа ($^{\circ}C$)				Температура частиц ($^{\circ}C$)			Скорость потока (м/с)		
1000				1000			189.4		

Результаты расчета приведены на рис. 2, наглядно демонстрирующем различие полей температуры в трех режимах сжигания угля в топке, традиционном (рис. 2 а), с ЭТХПТ в двух ПТС (рис. 2 б) и в четырех ПТС (рис. 2 в). В традиционном режиме четыре симметричных факела с максимальной температурой $1852^{\circ}C$ образуют в центральной области топки общее ядро факела с температурой около $1300^{\circ}C$. На рис. 2 б ПТС расположены сверху: влияние ПТС проявляется в изменении формы факела ВДТ, увеличении его длины и повышении максимальной температуры до $2102^{\circ}C$. При работе четырех ПТС (рис. 2 в) длина факелов возрастает еще больше, а максимальная температура снижается до $1930^{\circ}C$. По результатам моделирования котла БКЗ-75 выполнен проект его оснащения ПТС для безмазутной растопки и стабилизации горения пылеугольного факела.

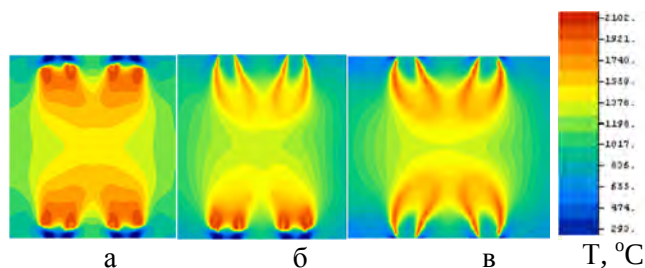


Рис. 2. Поле температур в поперечном сечении топки в плоскости расположения горелок при традиционном режиме работы (а), с использованием двух ПТС (б) и с использованием четырех ПТС (в)

Котел ЦКТИ-75 Усть-Каменогорской ТЭЦ (рис. 3) оснащен тремя основными турбулентными пылеугольными горелками и двумя растопочными муфельными горелками, в которые были встроены ПТС. На котле сжигался Кузнецкий каменный уголь зольностью 17,7 % и теплотой сгорания 4878 ккал/кг. В процессе испытаний ПТС на этом котле расход угольной пыли через каждую ПТС составлял 1,5 т/ч, а

первичного воздуха – 2,6 т/ч. Расход угольной пыли через основные горелки составлял 11,5 т/ч. Мощность плазмотрона варьировалась от 60 до 70 кВт, а его тепловой КПД составлял 85–86 %. Температура факела ВДТ на выходе из ПТС изменялась в интервале 1040–1240 °С. Относительные затраты на плазмотрон составляли 0,5 – 0,7 % от тепловой мощности муфельной горелки, концентрация NO_x на выходе из ПТС не превышает 20 мг/нм³ при выходе синтез-газа (CO+H₂) более 60 %. Через 35 мин. работы ПТС был достигнут стационарный тепловой режим муфельной горелки, после чего плазмтроны были отключены и горение факелов поддерживалось разогретыми муфелями. Длина факелов, выходящих из муфельных горелок достигала 3 м. Безмазутная растопка котла продолжалась 3,25 ч, после чего котел был подключен к главному паропроводу ТЭЦ.

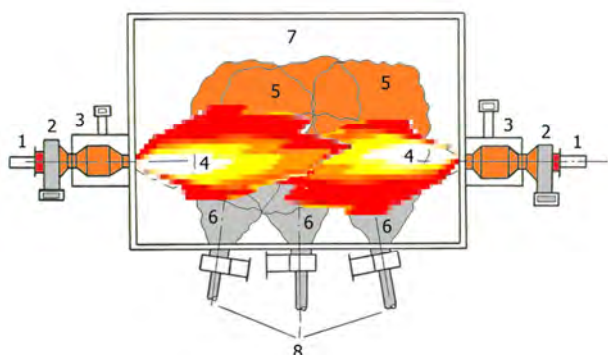


Рис. 3. Вид в плане топочной камеры котла ЦКТИ-75 паропроизводительностью 75 т/ч Усть-Каменогорской ТЭЦ с ПТС: 1 – плазмотрон, 2 – камера ЭТХПТ, 3 – муфельная горелка, 4 – факел ВДТ из ПТС, 5 – пылеугольный факел, 6 – аэросмесь из основных горелок, 7 – топка, 8 – основные пылеугольные горелки.

Котел БКЗ-160 Алматинской ТЭЦ-3 оборудован четырьмя блоками двухъярусных щелевых пылеугольных горелок (рис.4 б). Расход Экибастузского угля зольностью 45 % и теплотой сгорания 3800 ккал/кг составлял 4 т/ч через каждую горелку. Две ПТС были установлены в нижнем ярусе горелок по диагонали (рис. 4 а) и включались на мощность 120–140 кВт (ток 350–450 А, напряжение 300–350 В). Воспламенение факелов в топке наблюдалось через 2–3 секунды после подачи угольной пыли с расходом до 3 т/ч через каждую ПТС. Температура пылеугольного факела на выходе из ПТС достигала 1200–1300 °С, а его длина 5–6 м. При этих параметрах наблюдалось образование ядра факела ярко желтого цвета в центре топки. Через 3,5 часа от начала растопки параметры котла достигли рабочих значений, и он был

подключен к главному паропроводу, после чего была подана аэросмесь на все горелки.

Согласно нормативам на одну растопку расходуется 12 т топочного мазута, что по теплотворной способности эквивалентно 30 т Экибастузского угля. Вместо этого на одну растопку в среднем расходовалось около 16,5 т угля, что подтверждает энергетическую эффективность ЭТХПТ. Относительные затраты электроэнергии на плазмтроны составили 1,2–1,4 % от тепловой мощности пылеугольных горелок.

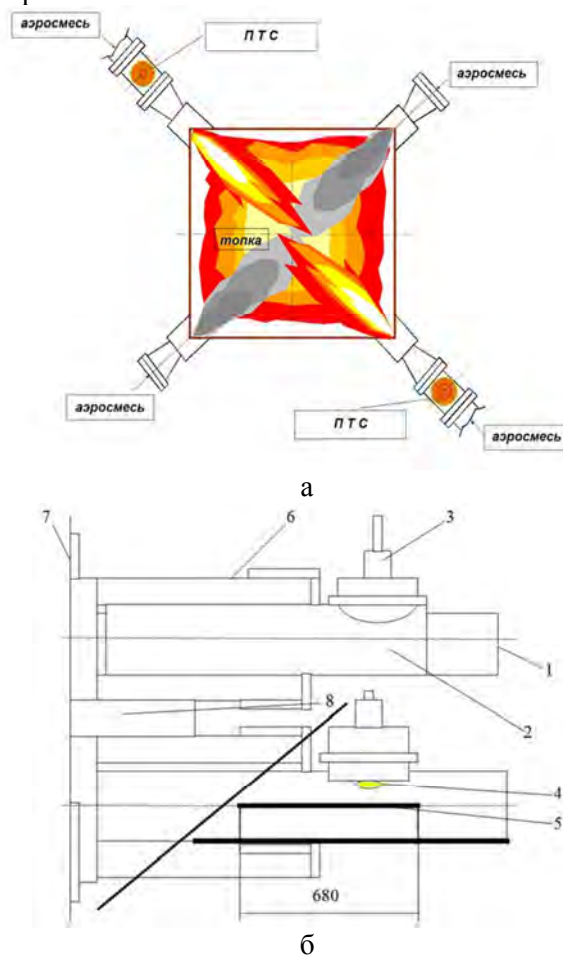


Рис. 4. Схема топки котла БКЗ-160 паропроизводительностью 160 т/ч (а) и эскиз прямооточной ПТС - блока горелок с плазмтронами (б): 1 – пылепровод, 2 – камера ЭТХПТ, 3 – плазмотрон, 4 – плазменный факел, 5 – перегородка, 6 – короб вторичного воздуха, 7 – граница топки, 8 – канал для установки мазутной форсунки.

Котел БКЗ-420 паропроизводительностью 420 т/ч Алматинской ТЭЦ-2 оснащен 6 пылеугольными вихревыми лопаточно-лопаточными горелками. Двухпоточные как по первичному, так и по вторичному воздуху горелки расположены с фронта котла в два яруса (рис. 5). Номинальный расход Экибастузского угля зольностью 40 % и теплотой сгорания 4000 ккал/кг составляет 11 т/ч через одну горелку. 3

ПТС (рис. 6) устанавливались треугольником вверх вместо основных пылеугольных горелок.

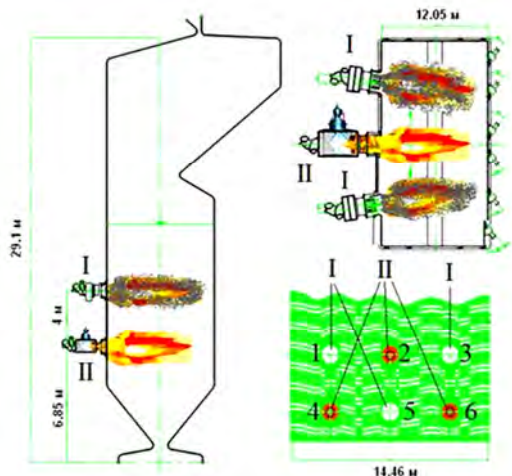


Рис. 5. Схема компоновки ПТС и основных пылеугольных горелок на котле БКЗ-420 АТЭЦ-2: I – штатная вихревая двухпоточная пылеугольная горелка, II – ПТС.

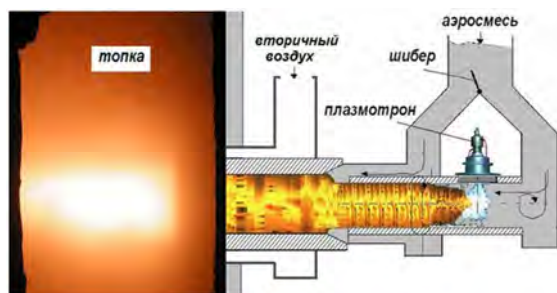


Рис. 6 Вид ПТС и факела от ПТС №4 через смотровой лючок в боковой стенке котла (35 минут после плазменного воспламенения пылеугольного факела в горелке №4).

Во время испытаний был получен устойчивый пылеугольный факел (рис. 6) от ПТС в холодной топке. В процессе испытаний ПТС по достижению необходимой концентрации пыли в аэроосмеси наблюдалось воспламенение пылеугольного факела в холодной топке котла на выходе из горелок № 2, 4, 6 (рис. 5 а). Измерение температуры факелов через смотровые лючки цифровым пирометром показало, что сразу после воспламенения температура факелов составляла 700-800 °С, повышаясь до 1050-1070°С. При этом в начале воспламенения наблюдались пульсации горящих факелов в топке, стабилизирующихся по мере ее прогрева и подачи 30-40 % вторичного воздуха на горелки № 2, 4, 6. Через 67 минут после плазменного воспламенения пылеугольных факелов температура первичного воздуха составила 75 °С, температура в барабане – 143 °С, температура газов за топкой – 192 °С. Скорость повышения температуры горячего воздуха при этом составляла около 1,5 град./мин, что соответствует скорости повышения

температуры при мазутной растопке котлоагрегата.

Моделирование и испытания ПТС на действующих пылеугольных котлах ТЭС подтвердили техническую реализуемость, экологическую и энергетическую эффективность безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела с использованием ПТС.

Библиографический список

1. Калинин Р.А., Левицкий А.А., Мессерле В.Е., Полак Л.С., Сакипов З.Б., Устименко А.Б. Электротермохимическая подготовка низкореакционных углей. Математическая модель и эксперимент. // *Химия высоких энергий*, 1990. Т. 24, N 3. С. 272-277.
2. Даутов Г.Ю., Тимошевский А.Н., Урюков Б.А., ..., Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Перегудов В.С., Устименко А.Б., ... Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы (Плазменно-энергетические технологии для улучшения экологических и экономических показателей сжигания и газификации пылевидного угля, С.341-366). // *Низкотемпературная плазма*. Т. 20. Новосибирск: Наука, 2004. 464 с.
3. Karpenko E.I., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma-aided solid fuel combustion. // *Proceedings of the Combustion Institute*. Elsevier, 2007. Vol. 31. Part II. P. 3353-3360.
4. Карпенко Е.И., Карпенко Ю.Е., Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Использование плазменно-топливных систем на тепловых электрических станциях России, Казахстана, Китая и Турции. // *Химия высоких энергий*, 2009. Т. 43, № 3. С. 271-275.
5. Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Тютеебаев С.С., Лукьященко В.Г., Шевченко В.Н., Степанов И.Г., Умбеткалиев К.А., Нагибин А.О., Козак В.Н., Карпенко Е.И., Лобыцин С.В., Карпенко Ю.Е. Применение плазменного воспламенения твердых топлив на Алматинской ТЭЦ-2. // *Вестник КазНУ им.аль-Фараби. Серия химическая*, 2011. N 3 (63). С.168-172.
6. Мессерле В.Е., Карпенко Е.И., Устименко А.Б., Тютеебаев С.С., Карпенко Ю.Е., Еремина Т.В. Моделирование и испытания плазменно-топливных систем на котле БКЗ-420 Алматинской ТЭЦ-2. // *Вестник Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, Научный журнал*, 2012. № 2 (37). С. 21-27.

Ионное - и ионно-химическое травление пленок металлов в плотной плазме ВЧ индукционного разряда

Ion and Ion-chemical Etching of Metal Films in Dense Plasma of RF Inductive Discharge

Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В.

Amirov I.I., Izyumov M.O., Naumov V.V.

*Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технологического института Российской академии наук,
150007, г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21
e-mail:ildamirov@yandex.ru*

The results of investigation of sputtering WTi, Ta, Pt, Al, Cu, Cr и Co thin films by Ar ions at the low ion energy ($E_i < 150$ эВ) in Ar plasma and chemical sputtering of Co and Cr in Ar/O₂ plasma of RF inductive low pressure discharge are presented. The obtained data set is good consistent with the literature data.

Введение

В технологии нанoeлектроники уменьшением элементов интегральных схем до нанометровых размеров возрос интерес к процессам распыления их функциональных слоев ионами инертных газов [1,2]. Это обусловлено тем, что пленки и слои материалов нанометровой толщины можно с низкой дефектностью удалять при низкоэнергетической ($E_i < 200$ эВ) ионной бомбардировке. При этом решается проблема коррозионных загрязнений, возникающая при использовании процессов травления в хлорсодержащей плазме.

Для достижения высокой селективности процессы распыления необходимо проводить вблизи порога распыления при низкой энергии ионов, когда коэффициенты распыления металлов резко отличаются [3, 4]. Однако недостаточно высокая плотность ионного потока обычно используемых ионных источников и вследствие этого низкая скорость распыления сдерживает распространение такой технологии. Скорость распыления можно увеличить, если ионное распыление проводить в реакторе плотной инертной плазмы ВЧ индукционного разряда с независимым управлением энергией и плотностью ионного потока [5, 6]. Другим способом получения высокой селективности травления является использование малых добавок кислорода в плазму. В этом случае удаление пленок происходит в ионно-химическом режиме распыления.

В данной работе приведены результаты исследования влияния энергии ионов на скорость распыления пленок металлов (WTi, Ta, Pt, Al, Cu, Cr и Co) нанометровой толщины в

плотной плазме Ar ВЧ индукционного разряда низкого давления ($P < 0.1$ Па), ионно-химического распыления пленок Co, Cr и травления пленки хрома в Ar/O₂/SF₆.

Эксперимент

Исследование распыления металлов проводили в реакторе плотной плазмы ВЧ индукционного разряда подробно описанном в [6]. Реактор состоит из двух камер – разрядной и реакционной. Плазма ВЧ-индукционного разряда ($f = 13,56$ МГц, $W = 1,0$ кВт) генерировалась в разрядной камере в магнитном поле, создаваемом магнитной катушкой (МК), распространялась в реакционную камеру. Плотность и равномерность ионного потока зависела от протекающего в ней тока. В реакционной камере находился ВЧ-электрод, на который устанавливался образец. Для управления энергией бомбардирующих поверхность образца ионов, на электрод подавали определенную ВЧ мощность смещения P_{sb} ($f = 13,56$ МГц, $W = 600$ Вт). Образцами служили пластинки монокристаллического кремния, на окисленную поверхность которых методом магнетронного распыления были нанесены пленки металлов WTi, Ta, Pt, Cu, Cr и Co толщиной от 25 до 100 нм. Скорость распыления определяли по времени распыления пленок известной толщины. Время распыления контролировали по резкому изменению сигнала отраженного лазерного луча в момент окончания распыления пленки металла.

Плотность ионного потока J на подложку определялась из зависимости отрицательного потенциала самосмещения U_{sb} от подаваемой ВЧ мощности смещения, которая при разных токах

была линейной. В предположении, что вся вкладываемая ВЧ мощность смещения затрачивается на ускорение ионов, плотность ионного тока определялась выражением:

$$J = \frac{\Delta P_{sb}}{\Delta |U_{sb}| S}, \text{ где } S - \text{площадь электрода. Она}$$

увеличивалась с 3.0 до 14.8 мА/см² с увеличением тока МК от 0.5 до 2.0 А. Энергия падающих ионов E_i определяется выражением: $E_i = e(U_p - U_{sb})$, где e – заряд электрона, U_p – потенциал плазмы, который считался равным 20V.

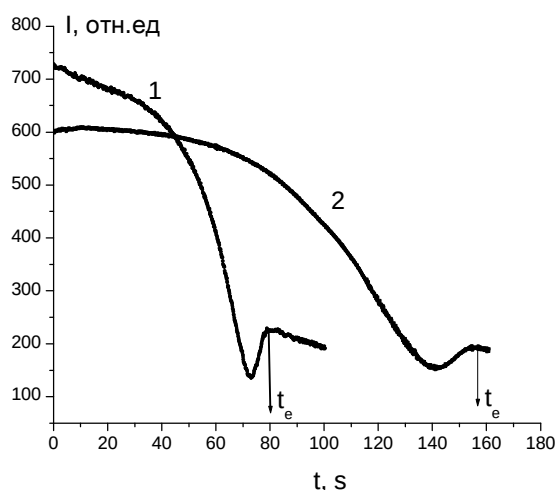


Рис. 1. Вид сигнала интенсивности отраженного лазерного пучка при распылении пленки металла в плазме Ar. t_0 – начало распыления, t_1 – момент окончания распыления

Условия проведения эксперимента были следующими: $P=0,07$ Па, $W=800$ Вт. Расход Ar равнялся 10 sccm (standards cm cubic for minute). Неравномерность распыления материала по пластине диаметром 100 мм не превышала 5%.

Результаты и их обсуждение

Распыление пленок металлов Cu, Pt, Al и Cr в зависимости от потенциала самосмещения проводили при плотности ионного потока равной 5.2×10^{16} ион/см² ($J=8.3$ мА/см²) (рис.2). Видно, что скорости распыления пленок увеличивались в ряду Cu, Pt, Al и Cr. Это находится в согласии с данными коэффициента их распыления ионами аргона (таблица 1) [7]? За исключением распыления хрома. Более низкая скорость его распыления может объясняться влиянием находящихся в плазме примесей молекул кислорода. Они образуются в реакторе в результате десорбции со стенок реактора.

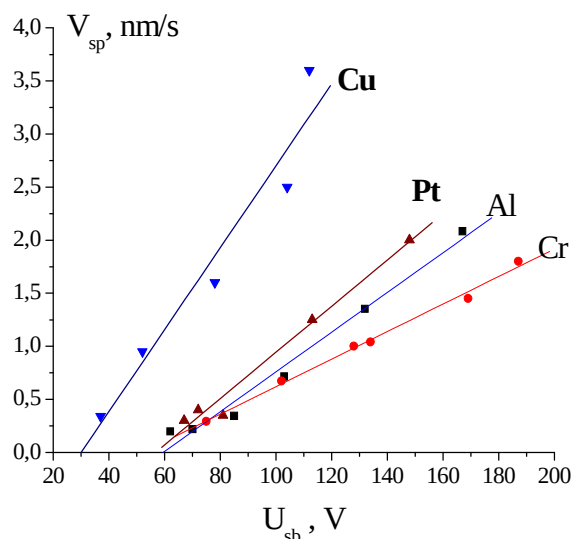


Рис. 2. Зависимость скорости распыления пленок Cu, Pt, Al и Cr в плазме Ar от потенциала самосмещения. $P=0.07$ Па, $W=800$ Вт.

Таблица 1.

Металл	Коэффициент распыления, 100 эВ, Ar ⁺ [7]
Cu	0.43
Pt	0.18
Cr	0.22
Co	0.2
Al	0.13
W	0.06
Ta	0.06

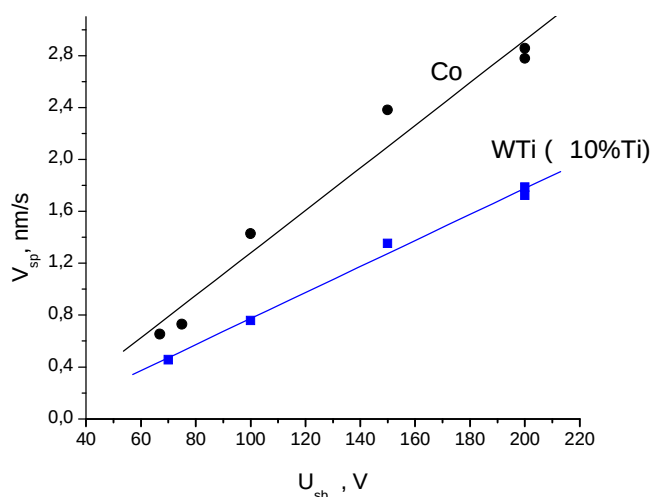


Рис. 3. Зависимость скорости распыления пленки WTi и Co от потенциала самосмещения. $P=0.07$ Па, $Q=10$ sccm. $W=800$ Вт.

В соответствии с теоретическими данными (таблица 1) селективность распыления пленок Cr/ WTi превышала 3 (рис. 3). Гораздо более высокая селективность распыления наблюдается для пленок Cu и Ta. При энергии ионов 120 эВ и плотности ионного тока 3 мА/см² скорость распыления Cu превышала скорость распыления Ta более чем в 6 раз. Это также находится в согласии с данными [7]. При такой энергии ионов скорость распыления металлов линейно увеличивалась с увеличением плотности ионного тока (рис. 4).

При ионно-плазменном распылении скорость распыления Co была выше скорости распыления Cr. Эти результаты отличаются от данных (таблица 1), где показано, что коэффициент распыления Cr был немного выше. Такое различие, возможно, объясняется наличием примесей кислорода в плазме. Маленькая (2.5%) добавка кислорода в аргоновую плазму приводила к замедлению скорости распыления Co и к полному прекращению распыления Cr. В последнем случае на поверхности пленки Cr образовывалась окисный слой металла.

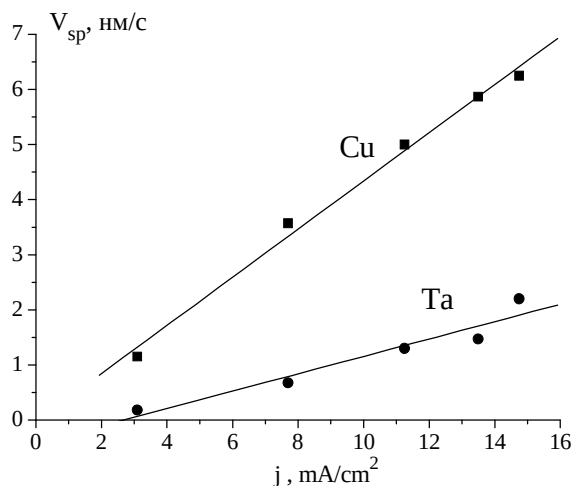


Рис. 4. Зависимость скорости распыления распыления Cu и Ta от плотности ионного тока в плазме Ar при энергии ионов 120 эВ. $P=0.07$ Па, $Q=10$ sccm., $W=800$ Вт.

Последующее распыление пленки с таким слоем в аргоновой плазме показало, что скорость ее распыления замедлилась на 10%. Прекращение распыления хрома с добавкой кислорода, по-видимому, объясняется тем, что ионы аргона сталкиваются не атомами хрома, а с адсорбированными атомами кислорода.

Небольшая добавка SF₆ в плазму Ar/O₂ SF₆ приводила к увеличению скорости

распыления пленки хрома (рис. 5). Она резко увеличивалась с увеличением содержания кислорода в смеси.

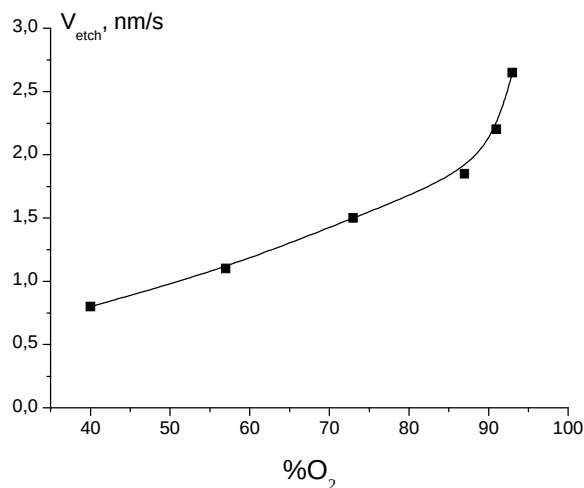


Рис. 5. Зависимость травления пленки хрома (100 нм) от процентного отношения расходов O₂ и SF₆ в смеси Ar/O₂/SF₆. $P=0.5-0.7$ Па, $E_i \sim 200$ эВ, $W_{cm}=100-150$ Вт.

Таким образом, показано, что в реакторе плотной плазмы можно селективно с высокой скоростью удалять слои металлов при низкоэнергетической ионной бомбардировке. Величины полученных коэффициентов распыления металлов находились в качественном согласии с литературными данными.

Библиографический список

1. Ikuse K., Yoshimura S., Hine K., Kiuchi M., Hamaguchi S. // J. Phys. D: Appl. Phys. **2009**. V. 42. P. 135203.
2. Sugiura K., Takahashi S., Amano M., Kajiyama T., Iwayama M., Asao Y., Shimomura N., Kishi T., Ikegawa S., Yoda H., Nitayama A. // Jap. J. Appl. Phys. **2009**. V. 48. P. 08HD02.
3. Технология тонких пленок. / Под. ред. Майсел Л., Глэнга З. **1977**. М.: Сов. Радио. 623 с.
4. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой 1. / Под ред. Бериша Р. **1984**. М.: Мир. 336 с.
5. Cooke M. J., Hassall G. // Plasma Sources Sci. Technol. **2002**. V. 11. P. A74.
6. Морозов О. В., Амиров И. И. // Микроэлектроника. **2000**. V. 20. P. 170.
7. Yamamura Y., Tawara H. // At. Data Nucl. Data Tables. **1996**. V. 62. P. 149.
8. Kawamura E., Vahedi V., Lieberman M.A., Birdsall S.K. // Plasma Sources Sci. Technol. **1999**. V. 8. P. R45.

Секция 1

КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Экспериментальное и теоретическое исследование конверсии этанола в тлеющем разряде атмосферного давления *Experimental and theoretical study of ethanol conversion in atmospheric pressure glow discharge*

Архипенко В.И., Кириллов А.А., Сафронов Е.А., Симончик Л.В., Мигун А.Н.*, Чернухо А.П.*

Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Y.A., Simonchik L.V., Migoun A.N., Chernukho A.P.**

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072, Беларусь, г. Минск, просп. Независимости 68, E-mail: a.kirillov@dragon.bas-net.by

**Научно-производственное предприятие "Перспективные исследования и технологии", 223058, , Беларусь, пос. Лесовка, ул. Совхозная 1, E-mail: migoun@artech.by*

Complex experimental and theoretical investigation of ethanol into syngas conversion assisted by a DC atmospheric pressure discharge with plasma cathode is presented. Numerical modeling of conversion kinetics is performed using Konnov model in accordance with assumption of thermal nature of the process.

Введение

Дефицит природных ресурсов, особенно нефти, привлекает внимание исследователей к поиску альтернативных видов топлива и их наиболее эффективному использованию. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что добавление водорода и синтез-газа к основному топливу позволяет достичь более высокой эффективности и снизить выброс загрязняющих веществ [1].

Однако, при этом возникают проблемы хранения и транспортировки водорода. Наиболее перспективным решением является генерация водорода непосредственно перед сжиганием в процессе плазменной конверсии моторного топлива [2]. Основные преимущества технологий, основанных на использовании плазмы, включают приемлемые режимы работы (атмосферное давление, невысокие газовые температуры, быстрый запуск, компактный размер и т.д.). Различные типы разрядов атмосферного давления (коронный, искровой, барьерный, скользящий дуговой постоянного, переменного и пульсирующего тока различных частотных диапазонов) предлагаются в качестве источников плазмы для этих целей [3,4].

В данной работе проводится экспериментальное и теоретическое исследование конверсии смеси этанол-воздух в тлеющем разряде атмосферного давления на постоянном токе с плазменным катодом [5]. Численное моделирование кинетики конверсии выполняется в одномерном приближении в

рамках модели [6], согласно предположению о термической природе процесса.

Эксперимент

Конверсия этанола осуществлялась в плазмохимическом реакторе, представляющем трехсекционную камеру с конфигурацией электродов катод-анод-анод (рис. 1).

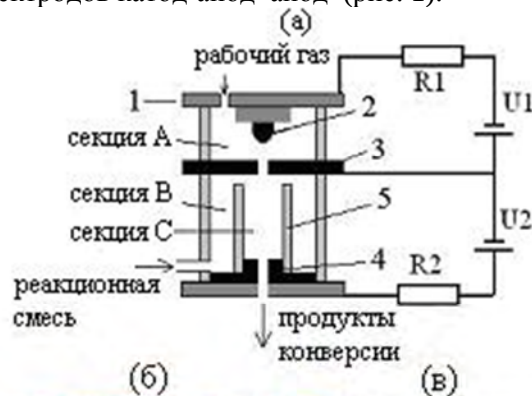


Рис. 1. Схема плазмохимического реактора (а), фотография реактора (б) и факела горения синтез-газа (в)

В секции А на расстоянии 1-1.5 мм расположены охлаждаемый медный катод 2 (стержень диаметром 6 мм) и медный анод 3 (пластинка толщиной около 1 мм), между которыми с помощью источника U1 (1500 В, балластное сопротивление $R1 \sim 1200 \Omega$) зажигался самостоятельный нормальный тлеющий разряд при токе 150-200 мА. Через секцию А обеспечивался проток воздуха с расходом 0,3 – 0.7 л/мин, при этом выход его происходил через отверстие (диаметр 2 мм) в секцию С (кварцевая трубка 5 диаметром 10 мм и длиной 15 мм), которая располагалась под отверстием в электроде 2. Разряд с секции А служил в качестве плазменного катода для несамостоятельного разряда в секции С, который зажигался между электродом 3 и вторым анодом 4 с помощью источника U2 (3000 В, $R2 \sim 1000 \Omega$). Электроды в секции С расположены на расстоянии 1,5 см. Разрядный ток менялся от 50 мА до 200 мА. В секцию В подавалась смесь воздуха со спиртом с расходом воздуха 0.5 – 1.3 л/мин и спирта 1.0 - 2.0 мл/мин. Спирт из дозаторов по двум каналам поступал в секцию В через жиклеры, что обеспечивало нагрев и испарение спирта с полным переходом в газовую фазу без наличия аэрозольной составляющей. Далее пары спирта с воздухом поступали в секцию С, где в плазме несамостоятельного ТРАД осуществлялись плазмохимические процессы. Выход газов из секции С происходил через отверстие диаметром 2 мм в аноде 4.

В экспериментах для конверсии использовался воздух и смесь спирта (85%) с водой (15%). Для определения состава продуктов конверсии этой смеси, прошедшей обработку в плазме реактора, применялась диагностика, основанная на абсорбционной ИК-спектроскопии [7]. Спектры поглощения продуктов конверсии регистрировались с помощью Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне 600 - 4000 см^{-1} . Для подготовки к спектроскопическому анализу выхлопные газы из плазмохимического реактора прокачивались через 5.7 см газовую кювету с окнами из германия, которая была предварительно нагрета до 90 °С с целью предотвращения конденсации паров воды и этанола.

После обработки в плазме в спектрах выходящей из реактора смеси наблюдаются интенсивные колебательно-вращательные полосы, принадлежащие молекулам CO (2150 см^{-1}), CO₂ (740 и 2350 см^{-1}), водяного пара (1600 и 3750 см^{-1}), CH₄ (3100 см^{-1}) и C₂H₂ (750

and 3300 см^{-1}), а также слабые полосы этанола (1050 и 2950 см^{-1}) (рис.2).

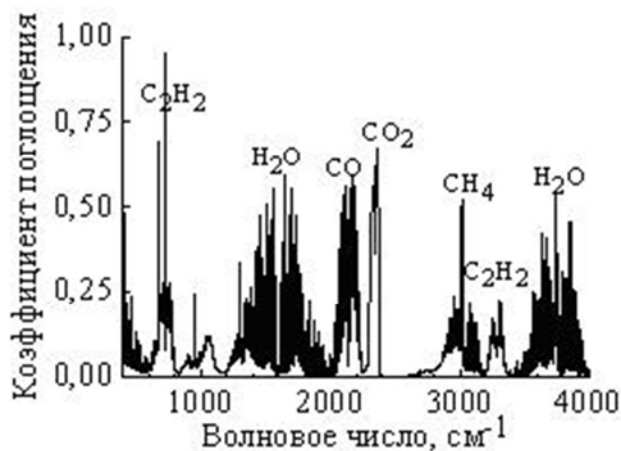


Рис. 2. ИК спектр поглощения газовой смеси на выходе из плазменного реактора

Мольные доли оптически активных компонент продуктов конверсии этанола CO, CO₂, CH₄, C₂H₂ и H₂O определялись путем сопоставления экспериментальных спектров поглощения и рассчитанных с использованием базы спектральных данных Hitran [8]. Мольная доля этанола определялась с помощью экспериментальной калибровочной кривой поглощения, построенной с использованием газовых смесей с известной концентрацией спирта. Мольные доли водорода, азота и кислорода рассчитывались, учитывая содержание этанола, воды, кислорода и азота на входе в реактор и мольных долей ИК активных компонент в продуктах конверсии, определенных экспериментально. Дополнительно для контроля концентрации водорода применялось специально разработанное устройство, основанное на диффузии водорода через палладиевую мембрану [7].

Численное моделирование

При типичных условиях работы плазмохимического реактора вкладываемая в реакционную смесь энергия электрического разряда составляет $\sim 10 \text{ Дж/см}^3$, что приводит к поступательной температуре выше 2000 К. Вследствие этого, при численном моделировании кинетики конверсии использовалось предположение о термической природе процесса. Моделирование в одномерном приближении осуществлялось с учетом выделения энергии в газовом разряде, при этом полагалось, что 65-70% энергии разряда идет на нагрев реакционной смеси, а остальное теряется вследствие излучения и теплообмена с окружающей средой. В расчетах был использован детальный кинетический

механизм [6], состоящий из 1207 элементарных обратимых реакций между 127 химическими компонентами.

На рис. 3 представлены результаты расчета аксиального распределения мольных долей и температуры в случае скорости подачи в реактор водно-спиртовой смеси 1.25 мл/мин, скорости подачи воздуха 0.8 л/мин. Разряды в камерах А и С имели следующие параметры. Самостоятельный разряд: ток 150 мА, напряжение 380 В, мощность 57 Вт; несамостоятельный разряд: ток 50 мА, напряжение 1400 В, мощность 95 Вт; суммарная мощность 252 Вт.

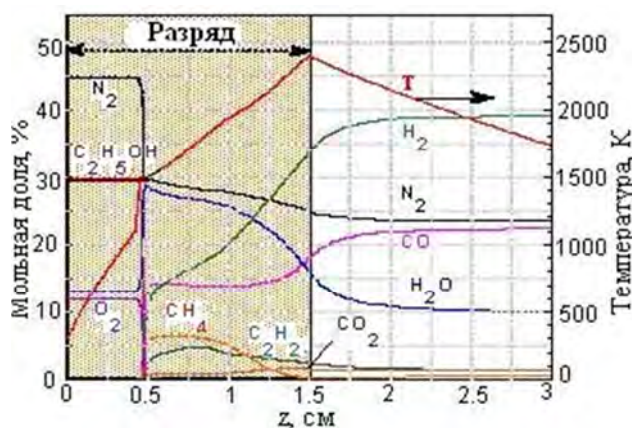


Рис. 3. Аксиальные профили концентраций и температуры в реакторе

В первой трети разрядного промежутка нагрев газовой смеси осуществляется за счет энергии газового разряда. После этого, вблизи $z = 0.5$ см при температуре $T \sim 1100$ К происходит зажигание этанола с быстрым образованием водяного пара и продуктов частичной конверсии этанола (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и т.д.) в экзотермической стадии процесса. За ней следует медленная экзотермическая стадия, в которой продукты частичного преобразования реагирует с водяным паром, например $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$.

В таблице 1 приведены экспериментальные и теоретические данные о продуктах конверсии, рассчитанные для двух значений тепловых потерь в окружающую среду (30 и 35%). Видно, что они находятся в хорошем соответствии, как по составу газовой смеси, так и по степени конверсии в водород, что является свидетельством адекватности теоретической модели и подтверждает предположение о тепловой природе конверсии этанола в данных условиях. Вследствие этого, при фиксированных параметрах реакционной смеси основной представляется зависимость характеристик конверсии от мощности газового разряда.

Таблица 1. Мольные доли продуктов конверсии

Компоненты	Мольная доля, %			
	Смесь на входе	Продукты конверсии		
		Экспер.	Расчет, потери 35%	Расчет, потери 30%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	29.5	0.33	0	0
H_2O	16.8	8.85	10.1	6.42
N_2	43.0	23.23	23.8	22.7
O_2	10.7	0.11	0	0
CO		25.44	22.5	25.5
CO_2		1.11	1.34	0.89
CH_4		1.33	0.67	0.38
C_2H_2		0.88	1.5	0.86
H_2		38.72	39.3	42.9

Параметры конверсии

При оценке эффективности преобразования реакционной смеси в синтез-газ наибольший интерес представляют состав выходящего из реактора газа, а также такие параметры, как коэффициент конверсии, скорость наработки продуктов конверсии (производительность) и цена производства водорода.

На рис. 4 представлена зависимость мольных долей основных продуктов конверсии этанола от суммарной мощности газового разряда. Видно, что с увеличением мощности наблюдается рост мольных долей H_2 и CO и, напротив, убывание мольных долей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O и N_2 .

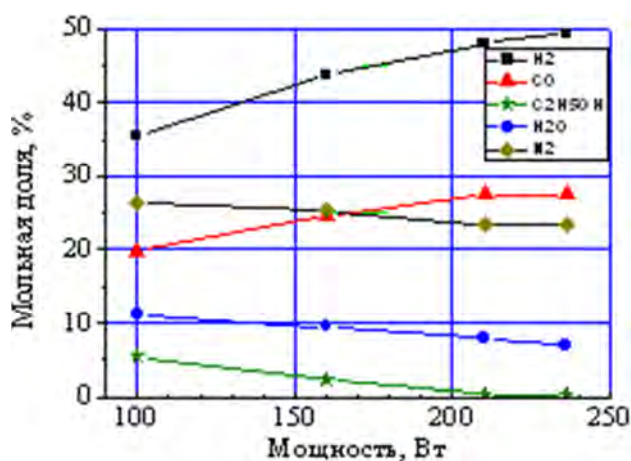


Рис. 4. Зависимость состава выходящего из реактора газа от мощности газового разряда

Зависимость коэффициентов конверсии от мощности газового разряда приведена на рисунке 5а. С ростом мощности происходит монотонное увеличение коэффициентов конверсии, которое замедляется при достижении 210 Вт. Поскольку при достижении этой мощности наблюдается почти полное

разложение этанола (см. рис. 4), это, по-видимому, свидетельствует об основном вкладе этанола в образовании водорода в нашем разряде. Максимальные величины коэффициентов конверсии составляют, соответственно, $Y(C_2H_5OH \rightarrow H_2) = 97.3\%$ и $Y(C_2H_5OH, H_2O \rightarrow H_2) = 81.75\%$. Зависимости от мощности разряда производительности водорода $G(H_2)$ и синтез-газа $G(SG)$ (рис. 5б) такие же, как для конверсии. При мощности 210 Вт $G(H_2)$ и $G(SG)$ достигают, соответственно, 1.33 л/мин и 2.13 л/мин при температуре газа 293 К. Также с

увеличением мощности происходит увеличение цены водорода (рис. 5в). При мощности разряда 210 Вт, с достижением которой практически прекращается рост коэффициента конверсии и объема получаемого водорода и синтез-газа, цена водорода составляет 2.4 эВ. Продолжающееся увеличение цены водорода при дальнейшем повышении мощности делает бессмысленным работу реактора с мощностью разряда, превышающей 210 Вт, при расходе водно-спиртового раствора 1.25 мл/мин и воздуха 0.8 л/мин.

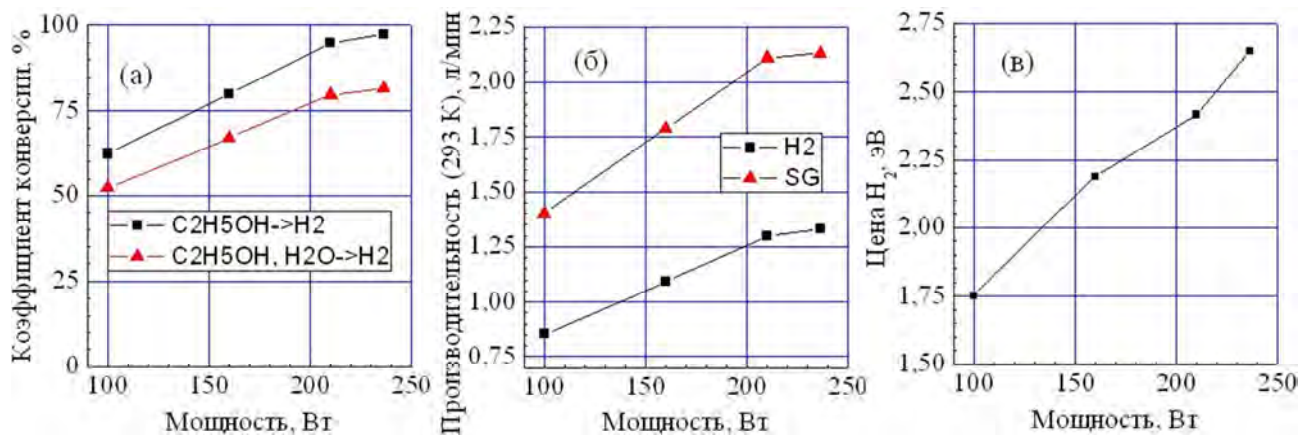


Рис. 5. Зависимость от мощности разряда основных параметров конверсии. Коэффициент конверсии (а), производительность водорода и синтез-газа (б), цена водорода (в)

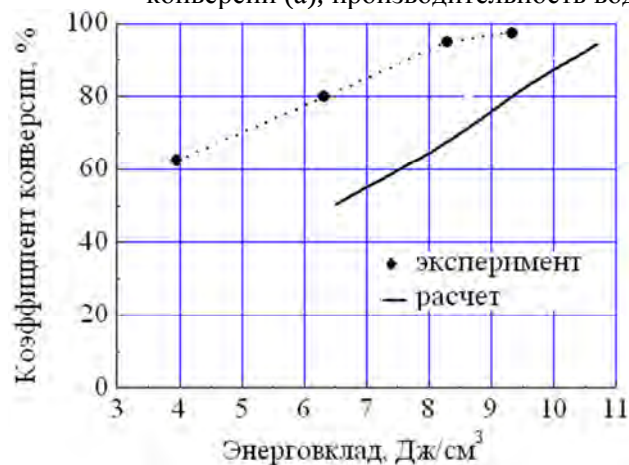


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные коэффициенты конверсии этанола

На рис. 6 представлены зависимости коэффициентов конверсии от энергии, получаемой входящей в реактор газовой смесью объемом 1 см³ за время пребывания в реакторе. При проведении расчетов полагалось, что тепловые потери в окружающую среду составляют ~ 35%. Обе кривые обладают общей тенденцией повышения коэффициента конверсии с ростом энергозатрат. Однако, на экспериментальной кривой наблюдается важный с практической точки зрения участок насыщения, отсутствие которого на расчетной

кривой возможно объясняется недостаточной величиной энергозатрат.

Библиографический список

1. Conte E., Boulouchos K. // SAE Tech. 2004. Pap. 2004-01-0972.
2. Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
3. Petitpas G., Rollieri J.-D., Darmonb A., Gonzalez-Aguilara J., Metkemeijera R., Fulcheria L Int. J. Hydrogen Energ. 2007. V. 32. P. 2848.
4. Zhdanok S. A., Krauklis A. V., Samtsov P. P., Suvorov A. V. J. Eng. Phys. Thermophys. 2006. V. 79. P. 1051.
5. Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Callegari T., Safronau Ya.A., Simonchik L.V. // IEEE T. Plasma Sci. 2009. V. 37. P. 740.
6. Konnov, A. A. // Proceedings of the 28th International Symposium on Combustion, Edinburgh. Abs. Symp. Pap. 2000. P. 317.
7. Arkhipenko V.I., Zgirouski S.M., Karoza A.G., Kirillov A.A., Simonchik L.V. J. Appl. Spectrosc. 2013. V. 80. P. 99.
8. <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>

Кинетика роста и плазменной деструкции пленок, осаждаемых в тлеющем разряде в метане

Formation and plasma-assisted destruction kinetics for the films deposited in the methane glow discharge

Баринов С.М., Ефремов А.М.

Barinov S.M. Efremov A.M.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
153000, Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7
E-mail: serg_barinov@mail.ru

The influence of external dc glow discharge parameters (gas pressure, gas flow rate, current density) on the polymer film formation kinetics in methane plasma was investigated. Also, the plasma-assisted destruction kinetics for such films was studied in both Ar and O₂ plasmas.

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма CH₄ и смесей на его основе имеет множество технологических приложений. В частности, смеси метана с H₂, Cl₂, O₂ и Ar применяются в технологии микро- и нанoeлектроники для «сухого» структурирования поверхности полупроводниковых соединений типа A²B³ и A³B⁵ [1, 2], а также оксидов цинка, индия и олова [3]. Основным преимуществом метаносодержащих газовых систем здесь является сочетание высокой анизотропии и полирующего характера травления [4].

Процессы плазмохимического травления в метаносодержащих газовых средах всегда сопровождаются высаживанием полимерных пленок на поверхностях, контактирующих с плазмой. В большинстве случаев плазменная полимеризация является паразитным фактором, ухудшающим как выходные характеристики целевого процесса, так его воспроизводимость за счет неконтролируемого изменения свойств стенок реактора и, как следствие, параметров и состава плазмы. Закономерности плазменной полимеризации в метане ранее обсуждались в работах ИНХС РАН им. А.В. Топчиева (например, [5–7]). Из анализа этих работ можно заключить, что в целом сформированы наборы реакций, определяющих стационарный состав плазмы метана в электрических разрядах различной природы, выявлены основные типы полимеробразующих частиц, а также предложены механизмы полимеризации, удовлетворяющие феноменологии данного процесса. Тем не менее, с точки зрения оптимизации процессов плазменного травления, наиболее интересным является параллельное

исследование как кинетики формирования, так и деструкции полимерных пленок в условиях одного и того же плазмохимического реактора. Это позволит не только минимизировать процессы полимеризации на этапе проведения целевого процесса, но и проводить эффективную пост-обработку как подложек, так и стенок рабочей камеры реактора.

Целью данной работы являлось исследование кинетики формирования полимерных пленок в плазме метана, а также кинетики их плазменной деструкции в аргоне и кислороде в условиях тлеющего разряда постоянного тока.

Методика эксперимента

Плазма тлеющего разряда постоянного тока возбуждалась в стеклянном цилиндрическом ($r = 1.3$ см, $l = 54$ см) проточном реакторе. В качестве источника CH₄ использовался природный метан. Варьируемыми параметрами служили ток разряда ($i = 30$ – 50 мА), давление газа ($p = 40$ – 200 Па), объемный расход газа ($q = 0.03$ – 0.3 см³/с).

Пленки осаждались на подложки (кварц, поликор, кварцевый резонатор), помещаемые в зону положительного столба разряда. Конструкция установки предусматривала возможность стабилизации температуры подложек в диапазоне $T = 40$ – 400 °С. Предварительно было найдено, что для подложек любого сорта при временах осаждения $\tau < 2$ мин скорость осаждения и свойства пленки не воспроизводятся в серии однотипных экспериментов. Вероятно, это связано с островковым режимом роста пленки в первые моменты времени после начала процесса. Поэтому для основных экспериментов

использовались подложки, предварительно обработанные в плазме метана при $\tau = 5$ мин, $i = 50$ мА, $p = 100$ Па и $q = 0.1$ см³/с, что гарантировало образование начального слоя полимера толщиной порядка 50–70 нм. Такие подложки обеспечивали хорошую воспроизводимость скорости осаждения даже при малых временах процесса, при этом эффект подложки отсутствовал. Таким образом, выбор подложки в каждом конкретном случае был обусловлен только удобством использования для диагностики свойств пленки. Эксперименты по плазменной деструкции пленок проводились в том же плазмохимическом реакторе, в аналогичном диапазоне условий. Подложки располагались в зоне положительного столба разряда под плавающим потенциалом. В качестве плазмообразующих газов использовались аргон и кислород.

Скорости осаждения R_D и деструкции R_E определялись по изменению массы подложки Δm , измеряемому методом кварцевого резонатора [8]. Использовался резонатор АТ-среза на 4 МГц с активной площадью 0.2 см². Конечная точность измерения Δm с учетом температурного дрейфа частоты резонатора составляла $(0.3-0.4) \times 10^{-6}$ г. Измерение толщины пленок h производилось на поликорковых подложках с помощью интерферометра МИИ-4М. Оптическая плотность пленок D определялась на подложках кварцевого стекла на длине волны $\lambda = 230$ нм с помощью спектрофотометра СФ-56. Выбор рабочей длины волны обусловлен тем, что обеспечивается минимум поглощения подложки при заметном поглощении самой пленки.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что во всем исследованном диапазоне условий кинетические зависимости осаждения полимерной пленки (как функции прироста массы от времени процесса) близки к линейным (рис. 1(а)). Данный факт свидетельствует о том, что процесс осаждения протекает стационарно, в кинетическом режиме. В пользу данного предположения говорит и наличие прямо пропорциональной взаимосвязи между скоростью осаждения и толщиной пленки, образующейся за фиксированный промежуток времени (рис. 1(б)). Кроме этого, данные рис. 1(б) свидетельствуют о неизменности плотности пленки ($\rho \approx 1$ г/см³) и, вероятно, о постоянстве ее химического состава и структуры. Было найдено также, что имеет место удовлетворительная корреляция между толщиной пленок и их оптической плотностью (рис. 1(в)), при этом в области $h < 600$ нм зависимость $D = f(h)$ близка к линейной. Тот

факт, что величина оптической плотности пленки однозначно характеризует ее толщину открывает возможность простого невозмущающего контроля кинетики полимеризации на оптически прозрачных (кварц, стекло) подложках.

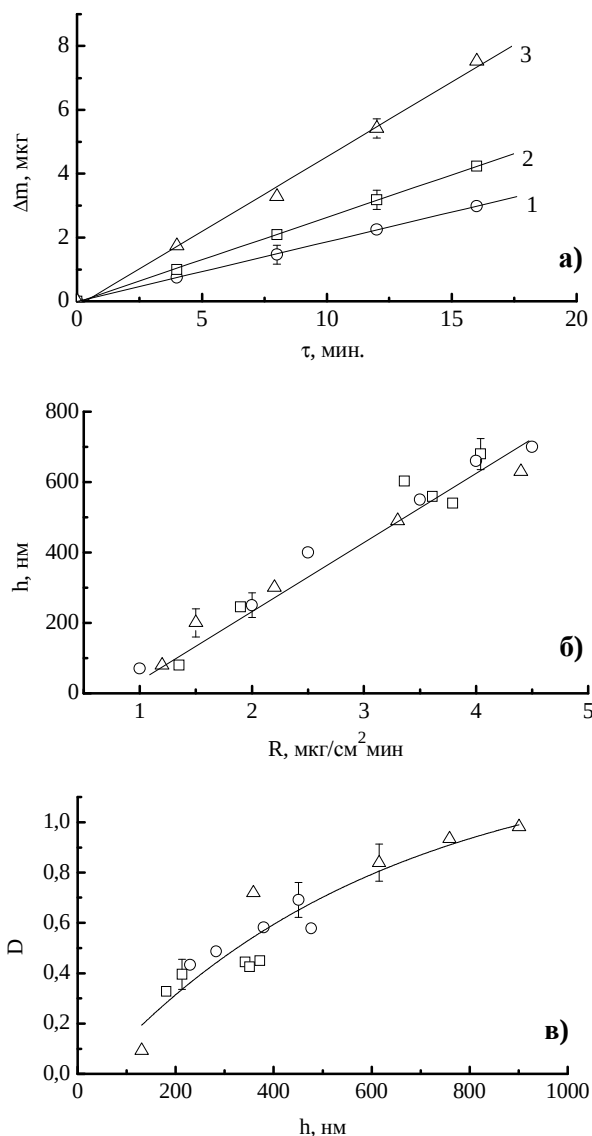


Рис.1. Кинетика роста (а) и корреляции между скоростью осаждения, оптической плотностью и толщиной пленок (б, в), осаждаемых в тлеющем разряде в метане. На рис. а) $i = 30$ мА (1), 50 мА (2) и 70 мА (3) при $p = 100$ Па.

Увеличение давления газа приводит к немонотонному снижению скорости осаждения и толщины пленки, при этом диапазон изменения R_D зависит от тока разряда. Так, как можно видеть из рис. 2, варьирование давления газа в диапазоне 50–250 Па при $i = 30$ мА приводит к двукратному снижению R_D , в то время как при $i = 70$ мА соответствующее изменение скорости осаждения составляет порядок величины. Сопоставляя данные рис. 2 с результатами наших работ по моделированию

плазмы CH_4 в аналогичном диапазоне условий [9, 10] можно заключить, что наблюдаемые зависимости $R_D = f(p)$ могут быть объяснены в рамках как радикального, так и радикально-ионного механизмов полимеризации [11].

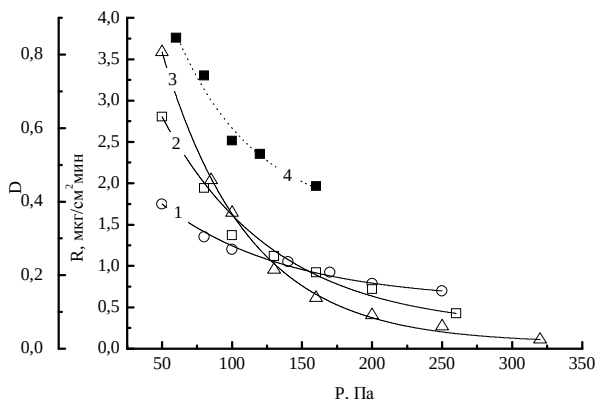


Рис.2. Зависимость скорости осаждения (1-3) и оптической плотности (4) пленки от давления метана при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $i = 30 \text{ мА}$ (1), 50 мА (2, 4) и 70 мА (3).

В первом случае, полагая, что основными полимеробразующими частицами являются радикалы CH_2 и CH , снижение скорости осаждения с ростом давления газа может быть связано с аналогичным поведением концентраций и плотностей потоков этих частиц [10]. Радикально-ионный механизм предполагает, что основными полимеробразующими частицами являются радикалы CH_3 , при этом раскрытие дополнительных C-H связей, необходимых для формирования пленки, обеспечивается ионной бомбардировкой поверхности. Здесь снижение скорости осаждения может быть вызвано аналогичным нелинейным снижением плотности потока ионов [9] при $n_{\text{CH}_3} \approx \text{const}$ [10]. Хотя оба этих механизма могут протекать одновременно, можно предположить, что первый из них является доминирующим. Такое предположение основано экстремальной (с максимумом) зависимости скорости осаждения от объемного расхода газа (рис. 3).

Аналогичные немонотонные зависимости являются характерными для нейтральных продуктов диссоциации молекул плазмообразующего газа, но не для ионов [12].

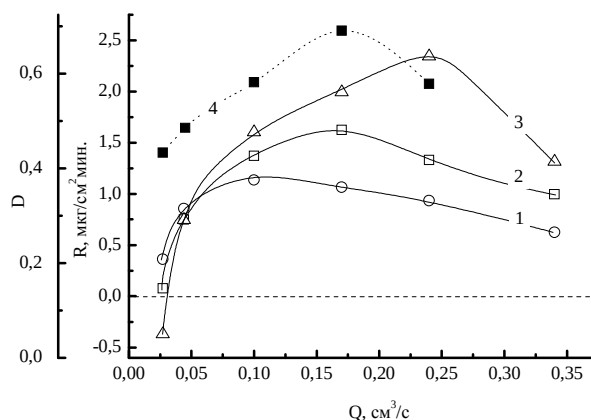


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения (1-3) и оптической плотности (4) пленки от расхода газа при $p = 100 \text{ Па}$, $i = 30 \text{ мА}$ (1), 50 мА (2, 4) и 70 мА (3).

Отрицательные скорости осаждения на рис. 3 фактически означают, что в данных условиях происходит не рост, а травление предварительно осажденной полимерной пленки. Вероятно, сочетание высокого тока разряда и большого времени пребывания частиц в реакторе приводит к высоким степеням диссоциации CH_4 и концентрациям атомарного водорода, который и является основным травящим агентом [13].

Увеличение температуры подложки до 200°C в условиях $p, i, q = \text{const}$ не приводит к заметным изменениям скорости осаждения, оптической плотности и толщины пленки. Однако при $T > 200-220^\circ\text{C}$ величина R_D резко снижается, достигая нулевых значений при $T \sim 400^\circ\text{C}$ (рис. 4).

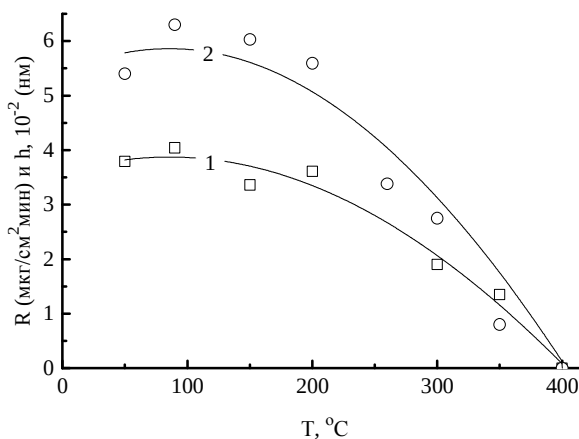


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения (1) и толщины (2) пленки от температуры подложки при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $p = 60 \text{ Па}$ и $i = 50 \text{ мА}$.

Снижение скорости осаждения с ростом температуры обычно связывают с несколькими факторами, в том числе с: 1) снижением времени пребывания полимеробразующих частиц на центрах адсорбции; 2) ростом константы скорости и скорости травления пленки атомами

водорода; и 3) спонтанной термической деструкцией полимера. Разделить вклады этих механизмов на основе наших данных не представляется возможным.

Эксперименты по плазменной деструкции осажденных пленок показали линейный характер зависимостей $\Delta m = f(\tau)$ в обеих исследованных системах (рис. 5). Таким образом, как в плазме аргона, так и в плазме кислорода, процесс травления протекает стационарно, в кинетическом режиме. В то же время, абсолютные значения R_E при одинаковых внешних параметрах разряда в O_2 на порядок величины выше, чем в Ar. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными по плазменному травлению полимерных материалов и связан с различными механизмами деструкции полимера в этих системах.

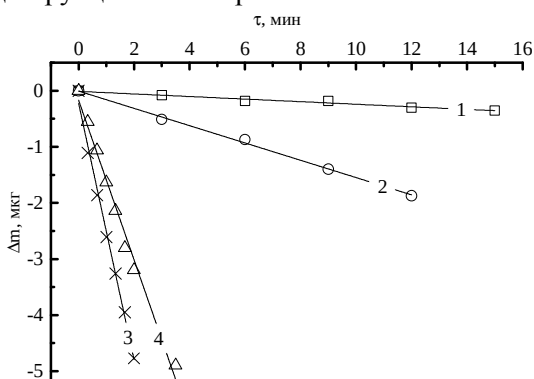


Рис. 5. Кинетика плазменной деструкции пленок в аргоне (1, 2) и кислороде (3, 4) при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $i = 50 \text{ мА}$, $p = 50 \text{ Па}$ (1, 3) и 200 Па (2, 4).

Тем не менее, зависимости скоростей травления от давления газа (рис. 6) являются не вполне однозначными. Так, растущий характер изменения R_E в плазме аргона противоречит поведению плотности потока ионов. Можно предположить, что основную роль в деструкции полимерной пленки здесь играют метастабильные атомы аргона и/или собственное УФ излучение плазмы. Снижение скорости травления в плазме O_2 не согласуется с поведением концентрации и плотности потока как атомов кислорода в основном состоянии, так и метастабильных молекул O_2 . В работе [14] было показано, что в близком к нашему диапазоне условий рост давления O_2 приводит к снижению плотности потока УФ квантов. Это свидетельствует в пользу того, что и в плазме O_2 скорость деструкции полимерной пленки лимитируется гетерогенными процессами с участием собственного УФ излучения.

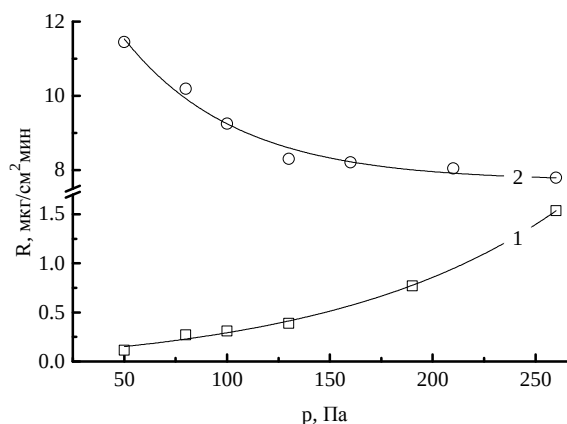


Рис. 6. Зависимость скорости плазменной деструкции пленок в аргоне (1) и кислороде (2) от давления газа при $q = 0.1 \text{ см}^3/\text{с}$, $i = 50 \text{ мА}$.

Библиографический список

1. Eddy C.R., Leonhardt D., Douglass S.R. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **1999**. V. 17. N. 3. P. 780.
2. Kim H.K., Lin H., Ra Y. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **2004**. V. 22. N. 3. P. 598.
3. Lim W., Voss L., Khanna R., Gila B.P. et al // *Appl. Surf. Sci.* **2006**. V. 253. P. 1269.
4. Cho H., Vartuli C.B., Donovan S.M. et al. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **1998**. V. 16. N. 3. P. 1631.
5. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Тимакин В.Н., Эпштейн И.Л. // *Химия высоких энергий*. **1990**. Т. 24. №6. С. 541.
6. Иванов Ю.А., Рытова Н.М., Солдатова И.В., Тимакин В.Н., Эпштейн И.Л. // *Институт Нефтехимического синтеза АН СССР. Плазмохимия-91 М.* **1991**. Т. 1. С. 172-208.
7. Солдатова И.В., Котенев В.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2012**. Т. 48. № 2. С. 159.
8. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.
9. Семенова О. А., Ефремов А. М., Баринев С. М., Кучумов А. А., Светцов В. И. // *Микроэлектроника*. **2013**, Т. 42. № 5. С. 375.
10. Семенова О. А., Ефремов А. М., Баринев С. М., Светцов В. И. // *Теплофизика высоких температур*. **2014**. Т. 52. № 2. С. 1.
11. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 С.
12. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York: John Wiley & Sons Inc, 1994. 382 С.
13. Herrbout D., Bogaerts A., Yan M., Gijbels R., Goedheer W., Dekempeneer E. // *J. Appl. Phys.* **2001**. V. 90. № 2. P. 520.
14. Рыбкин В.В., Титов В.А. // в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. VIII-1. С. 130.*

Особенности сравнения энергетической эффективности плазмохимических реакторов для очистки воды от органических загрязнений

*Peculiarities of energy efficiency comparison of plasma chemical reactors for water
purification from organic substances*

Бобкова Е.С., Краснов Д.С., Рыбкин В.В.

Bobkova E.S., Krasnov D.S., Rybkin V.V.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: rybkin@isuct.ru*

This report deals with the problem of parameters choice for energy efficiency comparison of plasma chemical reactors which are applied for water purification from organic substances. It was shown that for correct comparison it is necessary to specify not only discharge power but the substance decomposition degree, substance initial concentration and solution volume.

Введение

В последнее время опубликовано большое число работ, посвященных исследованиям газовых разрядов атмосферного давления находящихся в контакте с раствором [1]. Внимание к этим разрядам в существенной степени обусловлено возможностями их использования и, в частности, для очистки воды от органических примесей. К данному моменту протестированы возможности различных типов разрядов: коронного разряда над поверхностью раствора, контактного тлеющего разряда, импульсного стримерного разряда над раствором и в нем, диэлектрического барьерного разряда (ДБР), разряда скользящей дуги и некоторых других [2]. Основным преимуществом использования разрядов является возможность разрушать любые химически-стойкие вещества без использования каких-либо химических реагентов. Наиболее общим подходом, позволяющим сравнить разные типы разрядов, несомненно, является энергетический – сравнение энергетической цены разложения одной молекулы загрязнителя. Однако, анализ литературы показывает, что даже при использовании одинаковых типов разрядов и плазмообразующих газов, данные могут различаться более чем на порядок величины [2,3]. Так, например, в работе [4] для деструкции фенола в импульсной стримерной короне в O_2 над раствором энергетическая цена разложения составила 1.3×10^{-3} молекул/100 эВ, тогда как в работе [5] для такого же разряда приводится значение 0.68. В данной работе анализируются

некоторые аспекты этой проблемы с использованием собственных данных, полученных для тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки описана в деталях ранее [6]. Разряд постоянного тока атмосферного давления в окружающем воздухе возбуждался приложением высокого напряжения (до 4 кВ) между металлическим игольчатым анодом и поверхностью раствора (катод). Расстояние анод-катод составляло 3 мм, а диапазон токов – 10-40 мА. Объемы раствора были 80 и 50 мл при глубине 1 и 0.63 см соответственно.

После определенного времени обработки раствор анализировали на содержание фенола. Измерение концентрации проводили фотолуминесцентным методом. Фенол экстрагировался бутилацетатом с последующей рекстракцией водой и подкислением. Использовали флюориметр “Флюорат-02” (Россия). Каждое измерение проводили 5 раз, используя для этого свежую порцию раствора.

Результаты и их обсуждение

Во всех работах, где исследовали кинетику разложения фенола, отмечается, что ее можно описать формальным уравнением первого кинетического порядка по концентрации фенола. Для исследованного нами разряда такая ситуация также наблюдается (рис. 1).

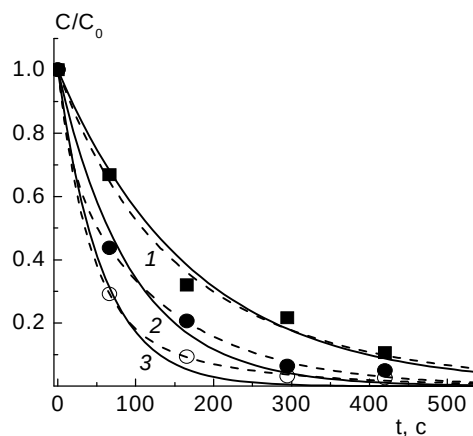


Рис. 1. Кинетика расщепления фенола при различных начальных концентрациях C_0 , токе разряда 40 мА и объеме раствора 80 мл. 1, 2, 3 – C_0 равна 0.321, 0.147 и 0.0766 ммоль/л соответственно. Сплошные линии – уравнение 1-го кинетического порядка, метод МНК. Пунктир – расчет по уравнению (1).

Кинетические кривые удовлетворительно обрабатывались уравнениями 1-го кинетического порядка ($R^2 \approx 0.95$) с константами скоростей, K , (0.005 ± 0.0006) , (0.0106 ± 0.0012) , и (0.0174 ± 0.002) s^{-1} для кривых 1, 2 и 3 соответственно. Полученные данные показывают, что из-за нелинейности кинетических зависимостей (непостоянство скорости разложения во времени) для сопоставления энергетической эффективности ее надо определять при одинаковой степени разложения. Учитывая экспоненциальный характер зависимостей в качестве этого времени можно взять время $(K)^{-1}$, что соответствует степени разложения 0.63. Эти же данные показывают, что формальные константы скоростей зависят от начальной концентрации. С ее ростом константы уменьшаются. Очевидное объяснение заключается в том, что при больших концентрациях скорость разложения лимитируется скоростью образования активных частиц в газовой фазе. Эти результаты говорят о том, что энергетические эффективности следует сравнивать при одинаковой мощности разряда и начальной концентрации раствора. Данные, показывающие, что энергетическая эффективность зависит от начальной концентрации, приведены на рис. 2.

Оказалось также, что кинетика разложения зависит также от объема обрабатываемого раствора (рис. 3). Чем меньше объем, тем скорость разложения, а значит и энергетическая эффективность выше. По нашему мнению это может быть связано со следующим. Из-за короткого времени жизни активных частиц

плазменное воздействие затрагивает не весь объем раствора, а только его часть, прилегающую к разряду. Расщепление вещества в этой части восполняется за счет диффузии из части объема раствора, не подвергнутого воздействию. Поскольку измеряемая концентрация есть результат усреднения по обоим объемам, то результат должен зависеть от соотношения этих объемов. Получим приближенные соотношения, описывающие данное явление.

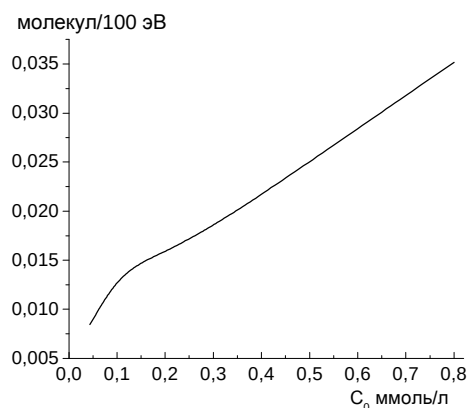


Рис.2. Энергетическая цена разложения фенола как функция его начальной концентрации. Ток разряда 40 мА, объем раствора 80 мл. Степень разложения фенола 0.63. Мощность 34 Вт.

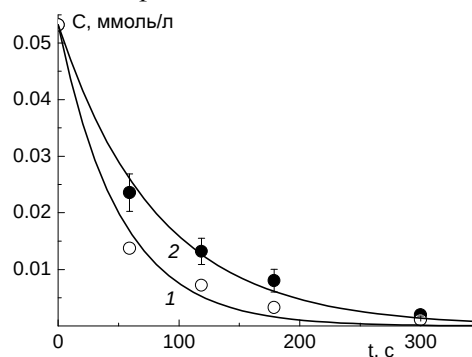


Рис. 3. Кинетические кривые расщепления фенола для объемов раствора 50 (1) и 80 мл (2). Ток разряда 40 мА.

Выделим в растворе два объема V_h и V_v . В первом протекает необратимая реакция разложения с константой скорости K_h , а второй объем поставляет в первый частицы со скоростью, пропорциональной разнице концентраций в объемах. Кинетические уравнения для концентраций C в обоих объемах можно записать как

$$\frac{dC_h}{dt} = -K_h C_h + K_0 \times (C_v - C_h) \quad ,$$

$$\frac{dC_v}{dt} = -K_0 \times (C_v - C_h) \quad ,$$

где величины с индексом h отвечают объему V_h , а с индексом V - объему V_V , а K_0 - константа скорости диффузии.

Решение этих уравнений при начальном условии $C_V(0)=C_h(0)=C_0$ имеет вид

$$C_h(t) = C_0 \exp(l \times t) ,$$

$$C_V(t) = \frac{C_0}{(l + K_0)} \times [l \times \exp(-K_0 \times t) + K_0 \times \exp(l \times t)] ,$$

где

$$l = -0.5 \times (K_h + 2K_0) \times \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4 \times K_0 \times K_h}{(K_h + 2K_0)^2}} \right] .$$

Обозначив $\alpha = V_h / (V_h + V_V)$, для измеряемой концентрации $\bar{C}(t)$ (средней по обоим объемам) получим:

$$\bar{C}(t) = a \times C_0 \times \exp(l t) + \frac{C_0}{l + K_0} [l \exp(-K_0 \times t) + K_0 \times \exp(l \times t)] \times (1 - a) \quad (1)$$

Обработка по (1) экспериментальных данных с минимизацией величин α , K_h и K_0 описывает экспериментальные данные лучше, чем уравнение 1-го кинетического порядка. Коэффициент корреляции не хуже 0.999. Пример такого расчета приведен на рис.1. Полученные кинетические характеристики для кривых 1,2 и 3 были: $K_h = (0.003 \pm 0.0002) \text{ c}^{-1}$, $K_0 = 0.0071 \pm 0.001 \text{ c}^{-1}$; $K_h = (0.033 \pm 0.003) \text{ c}^{-1}$, $K_0 = 0.0071 \pm 0.0005 \text{ c}^{-1}$; $K_h = (0.077 \pm 0.02) \text{ c}^{-1}$, $K_0 = 0.0106 \pm 0.0009 \text{ c}^{-1}$ при величине $\alpha = 0.5$.

На рис. 4 приведены результаты модельного расчета с варьированием величины α . Видно, что уменьшение объема раствора кинетически воспринимается как увеличение константы скорости разложения и, следовательно, увеличение энергетической эффективности.

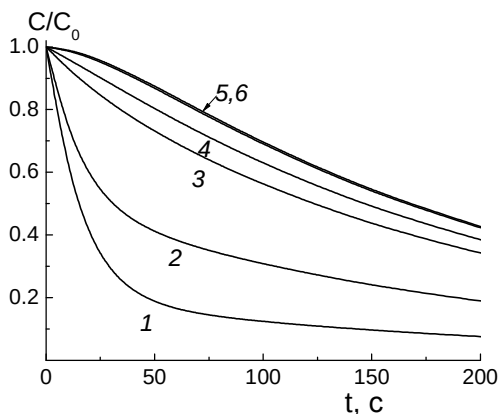


Рис. 4. Кинетические кривые расходования вещества при разных отношениях объема слоя к объему раствора. $K_h = 0.02 \text{ c}^{-1}$, $K_0 = 0.005 \text{ c}^{-1}$. 1-6 соответствуют α 0.8, 0.5, 0.2, 0.1, 0.001 и 0.0001 соответственно.

На рис. 5 приведен результат обработки модельных кинетических кривых типа (1) формальным уравнением 1-го кинетического порядка. Эти результаты подтверждают полученный вывод.

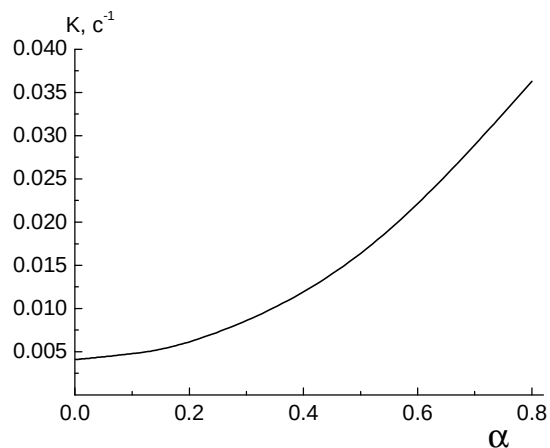


Рис. 5. Зависимость кажущейся константы скорости первого порядка от отношения объема слоя к объему раствора. $K_h = 0.02 \text{ c}^{-1}$, $K_0 = 0.005 \text{ c}^{-1}$.

Заключение

Таким образом, полученные в данной работе данные показывают, что корректное сравнение энергетической эффективности разрядов в отношении разложения органических веществ следует проводить при одинаковой мощности разряда, начальной концентрации вещества и степени его превращения, а также при одинаковом объеме раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-02-01113 А.).

Библиографический список

1. Bruggeman P., Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P.053001.
2. Jiang B., Qui S., Wu M., Zhang Q., Yan Z., Xue Q. // Chem. Ing. J. 2014. V. 236. P. 348.
3. Malik M.A. // Plasma Chem. Plasma Process. 2010. V. 30. P. 21.
4. Lukes P., Locke B.R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 4074.
5. Grabowski L.R., Van Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R. // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. P. 3.
6. Бобкова Е.С., Шикова Т.Г., Гриневич В.И., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. №1. С. 60.

For solving the equation of electron transport the following processes were taken into account: elastic collisions of electrons with H_2 ; excitation and de-excitation of rotational levels J of hydrogen molecules (set of cross-sections includes transitions $J \rightarrow J+2$ and $J \rightarrow J-2$ for levels $J=2-11$); resonant excitation and de-excitation of vibrational levels $v=1-14$ of the hydrogen ground state $X^1\Sigma_g^+$ (set of cross-sections includes both single-photon and multiphoton transitions $v \rightarrow v+\Delta v$, $\Delta v=1-14$); excitation and de-excitation of 15 singlet electron excited states $2B^1\Sigma_u^+$, $2C^1\Pi_u$, $3B'^1\Sigma_u^+$, $3D^1\Pi_u$, $4B''^1\Sigma_u^+$, $4D'^1\Pi_u$, $2EF^1\Sigma_g^+$, $3I^1\Pi_g$, $3H\bar{H}^{-1}\Sigma_g^+$, $3GK^1\Sigma_g^+$, $3J^1\Delta_g$, $4P^1\Sigma_g^+$, $4O^1\Sigma_g^+$, $4R^1\Pi_g$, $4S^1\Delta_g$, and 11 triplet electron excited states $2c^3\Pi_u$, $2a^3\Sigma_g^+$, $3e^3\Sigma_u^+$, $3d^3\Pi_u$, $3h^3\Sigma_g^+$, $3g^3\Sigma_g^+$, $3i^3\Pi_g$, $4f^3\Sigma_u^+$, $4k^3\Pi_u$, $4r^3\Pi_g$, $4s^3\Delta_g$ with a resolution of the vibrational levels $v=0-14$ of the ground electronic state; dissociative excitation of 15 singlet electron excited states $2B^1\Sigma_u^+$, $2C^1\Pi_u$, $3B'^1\Sigma_u^+$, $3D^1\Pi_u$, $4B''^1\Sigma_u^+$, $4D'^1\Pi_u$, $2EF^1\Sigma_g^+$, $3I^1\Pi_g$, $3H\bar{H}^{-1}\Sigma_g^+$, $3GK^1\Sigma_g^+$, $3J^1\Delta_g$, $4P^1\Sigma_g^+$, $4O^1\Sigma_g^+$, $4R^1\Pi_g$, $4S^1\Delta_g$.

$J^1\Delta_g$, $4P^1\Sigma_g^+$, $4O^1\Sigma_g^+$, $4R^1\Pi_g$, $4S^1\Delta_g$ with a resolution of the vibrational levels $v=0-14$ of the ground electronic state; dissociative excitation of 2 triplet states $2b^3\Sigma_u^+$ и $3e^3\Sigma_u^+$ with a resolution of the vibrational levels $v=0-7$ and $v=0-14$, respectively, of the ground state $X^1\Sigma_g^+$ of hydrogen; direct electron impact ionization of vibrational excited molecules of hydrogen $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0-14)$; electron impact dissociative ionization of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0-14)$ through formation of the vibrational excited molecular ions in the stable $X^2\Sigma_g^+$ and unstable $B^2\Sigma_u^+$ states; electron capture $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0-14)$ via formation of negative hydrogen molecular ion H_2^- .

In high-current atmospheric pressure PGD and in different discharges [3-8] a high degree of H_2 dissociation can be achieved. Along with the electron - molecule collisions a significant role in the kinetics of hydrogen LTP play electron - atomic collisions. Ref. [2] provides a review and analysis of the momentum transfer cross-sections for elastic scattering of electrons on the hydrogen atom (transport cross-sections) obtained in experiments and calculated. The transport cross-section was defined, which is recommended to use in the calculation of the EEDF.

To simplify the analysis of the kinetics of the vibrational levels of the hydrogen molecule in the ground electronic state in different discharges [3-8] processes of elastic and inelastic collisions of electrons with H are not considered in solving the equations for the EEDF and concentrations of excited particles. Atomic hydrogen kinetics of LTP is the subject of further research.

In solving the balance equations for the concentrations considered: vibration - excited hydrogen molecules in the ground electronic state $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ (15 vibrational levels up to the dissociation limit); hydrogen atoms in the ground state $1s - ^2S_{1/2}$ and the electrons e . Concentration of electrons in the calculations relied constant. For the conditions of atmospheric pressure hydrogen PGD it was equal to $N_e \approx 10^{15}$ [3]. To investigate the influence of hydrogen atoms in the ground state on the kinetics of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ their concentration was varied in the calculations. In the calculations of the hydrogen molecule in PGD discharges [4-8] used the experimental values of the concentration of atomic hydrogen.

CRM for $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ kinetics consider the resonant excitation and de-excitation of vibrational levels of hydrogen v by electron impact. Excitation of vibrational levels via singlet state of the hydrogen molecule will be considered at the next stage of research. Cross-section data necessary to determine the rate coefficients of vibrational excitation and de-excitation of hydrogen molecules included in the balance equations of vibrational kinetics discussed earlier in [2].

Our model of hydrogen LTP differs from the models described in the literature that the process of excitation and deactivation of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ by electron impact takes into account all kinds of single-photon and multiphoton transitions $X^1\Sigma_g^+, v \rightarrow X^1\Sigma_g^+, v'$ between vibrational levels (up to $v=14$).

In describing the kinetics of gas-phase vibration - excited molecules following processes were taken into account: vibrational - translational (VT) exchange of energy and vibrational - vibrational (VV) exchange of energy between molecules; multiquantum vibrational - translational (VT) exchange of energy between molecules and atoms, which may be accompanied by chemical transformations; deactivation of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ on the wall of the discharge chamber.

Results and discussion

Figure 1 (a-d) shows the results of calculations performed by the CRM, developed in this work, and measurements [4-8] VDF of hydrogen molecules in the ground electronic state $X^1\Sigma_g^+$. The measured values of the vibrational temperature $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ of the first level are in the range 1600-3800 K [4, 5], 1300-2390 K [6], 1450-2200 K [7] and 2300 K [8]. They are in satisfactory agreement with the results of calculation (1700 - 2760 K). It is important to emphasize that the CRM satisfactorily describes the concentration of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ on high vibrational levels (Figure 1a).

The best agreement between the calculated and measured VDF of hydrogen molecules and $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ achieved for rate coefficients of VT and VV processes and the connection formulas given in [9]. It should be noted that the coefficient rates of multiphoton VT - exchange of energy between molecules and atoms, recommended in [10], seems to be overestimated by an order of magnitude.

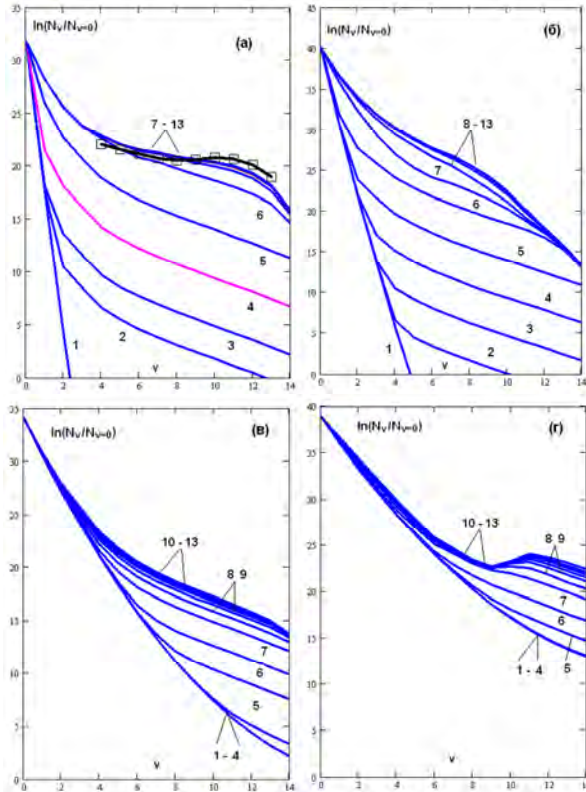


Fig.1. Results of calculations (solid lines) and experiments (symbols) of hydrogen molecules VDF at different time (τ_D , s): (a) $1 - 10^{-19}$, $2 - 5 \cdot 10^{-10}$, $3 - 10^{-8}$, $4 - 10^{-6}$, $5 - 10^{-4}$, $6 - 10^{-2}$, 7-13 от 0.1 до 0.15 [4,5], $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1700$ K; (б) $1 - 10^{-19}$, $2 - 10^{-13}$, $3 - 10^{-11}$, $4 - 10^{-9}$, $5 - 10^{-7}$, $6 - 10^{-6}$, 7-13 от $5 \cdot 10^{-3}$ до 0.4 [6], $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1800$ K; (в) 1-4 от 10^{-19} до 10^{-9} , $5 - 10^{-7}$, $6 - 10^{-6}$, 7-13 от $9 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ [7], $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1680$ K; (г) 1-4 от 10^{-19} до 10^{-9} , $5 - 10^{-7}$, $6 - 10^{-6}$, 7-13 от $8 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ [8], $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 2760$ K.

The calculations revealed that EEDF in the hydrogen PGD ($E/N > 100$ Td, $T_e = 4$ эВ, $N_e \approx 10^{15}$ cm $^{-3}$, $T_g = 310$ K), slightly differs from the Maxwellian EEDF. Maxwellian distribution with $T_e = 4$ eV was used to determine the rate coefficients of the processes of electron - molecule collisions.

Changing the kinetic scheme of stepwise excitation of vibrational levels of the hydrogen molecule by electron impact has little effect on the quasistationary VDF of hydrogen molecule. However, the relaxation time t_{ev} depends strongly on the number of processes in the kinetic scheme of CRM (the completeness of the kinetic scheme). Value t_{ev} is non-monotonic function of the number of processes.

Thus, to correctly describe the vibrational relaxation processes in a pulsed discharge and flow

plasma chemical reactors, it is important to consider all possible transitions $v \leftrightarrow w$ between vibrational levels. The degree of completeness of the kinetic scheme of stepwise electron impact excitation of molecules plays an important role in describing the kinetics of $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ in PGD.

Concentrations vs. time for all vibrational levels, except levels $v=1-5$, are monotonic: the concentration of the vibrational level $v=0$ decreases monotonically, while the concentrations of $v \geq 6$ vibrational levels increase monotonically with time as partial local thermodynamic equilibrium at $T_e = 4$ eV is achieved between the vibrational degrees of freedom of the hydrogen molecule and translational degrees freedom of electrons. The concentrations of levels $v=1-5$ at the initial stage of vibrational relaxation increases, reaching maximum value the residence time of the molecules in PGD $t_D \approx 5 \cdot 10^{-6}$ s, and then slowly decrease.

Thus, a closed system, which includes the vibrational degrees of freedom of the hydrogen molecule and the translational degrees of freedom of electrons at times $t_D \leq 10^{-4}$ s, monotonically tends to partial local thermodynamic equilibrium between the degrees of freedom. This suggests that for correct description of the temporal evolution of the system is necessary to use approach of level-to-level (generalized, vibrational) kinetics.

Adding single-photon vibrational - translational - energy exchange between hydrogen molecules in the kinetic scheme leads to a noticeable change in the kinetics of the populations $H_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 9)$ at $t_D \geq 10^{-8} - 10^{-7}$ s. Processes of VT - energy exchange between hydrogen molecules cause an imbalance for a group of high vibrational levels $v \geq 9$. Found difference is due to high values of rate coefficients of the single-photon vibrational - translational VT - energy exchange between hydrogen molecules compared to the rate coefficients corresponding to electron collisions of the first and second kind with $H_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 9)$.

Inclusion of the vibrational - vibrational VV - energy exchange between hydrogen molecules in the kinetic scheme leads to the enrichment of the populations at high vibrational levels $v \geq 9$ at $t_D \geq 10^{-7}$ s, as compared with those obtained without taking them into account. Competing of electron collisions of the first and second kind with $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, and the single-photon VT - and VV - energy exchange between hydrogen

molecules leads to disruption of partial local thermodynamic equilibrium between the vibrational degrees of freedom of the hydrogen molecule and translational degrees of freedom of the electrons.

The key points in the modeling of vibrational kinetics of the hydrogen molecule in the PGD are the concentration of atomic hydrogen in the ground electronic state in the plasma and the values of level multiphoton VT - the exchange of energy between molecules and hydrogen atoms.

It has been established that the kinetics and the relaxation time of the hydrogen molecule VDF depends on those parameters. With increasing content of atomic hydrogen a_H from $5 \cdot 10^{-4}\%$ to $5 \cdot 10^{-1}\%$ transient period is reduced from $4 \cdot 10^{-7}$ to $\approx 10^{-7}$ s. Monotonic decrease in $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ concentration with increasing number of the vibrational level is replaced by a dependence which has a maximum population level $v=11$ (fig. 1a).

Conclusion

Thus, this study investigated the imbalance between the internal degrees of freedom of the hydrogen molecule in the ground electronic state and translational degrees of freedom of the molecules. The formation of the distribution function of the vibrational levels of the hydrogen molecule in the ground electronic state was studied. The database of the measured and calculated rate coefficients of vibrational- translational (VT) and vibrational - vibrational (VV) energy exchange between molecules and atoms in the ground state, the measured EEDF and VDF hydrogen molecules in the ground electronic state (vibrational temperatures), electron density and temperature, the translational temperature, the electric field intensity. Defined set of level-to-level rate coefficients for which the agreement is reached between the calculated VDF of hydrogen molecule with the measured VDF [4-8].

This work was partly supported by RFBR grant (№12-08-91052).

References

1. Bechu S., Soum-Glaude A., Bes A., Lacoste A., Svarnas P. // *Physics of Plasmas* **2013** 20, 101601
2. Shakhatov V.A., Lebedev Yu.A. // *High Temperature* **2011** 49, 265
3. Amirov P.X., Asinovskii E.I., Markovec V.V. // *High Temperature* **1984** 22, 1002
4. Mosbach T., Katsch H.-M., Döbele H. F. // *Physical Review Letters* **2000** 85, 3420
5. Mosbach T. // *Plasma Sources Sci. Technol.* **2005** 14, 610
6. Shirley J.A., Hall R.J. // *J. Chem. Physics* **1977** 67, 2419
7. Pealat M., Taran J.-P. E., Bacal M., Hillion F. // *J. Chem. Phys.* **1985** 82, 4943
8. Scott C. D., Farhat S., Giquel A., Hassouni K., Lefebvre M. // *J. Thermophysics and Heat Transfer* **1996** 10, 426
9. Billing G.D. // *Chem. Phys.* **1977** 20, 35
10. Gorse C., Capitelli M., Bacal M., Bretagne J., Lagana A. // *Chem. Physics* **1987** 117, 177

О применимости метода оптической актинометрии в сильно неоднородной микроволновой плазме

The applicability of the method of optical actinometry in a strongly inhomogeneous microwave plasma

Лебедев Ю.А.^{*}, Татаринов А.В.^{*}, Титов А.Ю.^{*}, Эпштейн И.Л.^{*}, Крашевская Г.В.^{**},
Юсупова Е.В.^{*}

Lebedev Yu.A.^{*}, Tatarinov A.V.^{*}, Titov A.Yu.^{*}, Epstein I.L.^{*}, Krashevskaya G.V.^{**2}, Yusupova E.V.^{*}

^{*} Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва,
Ленинский пр., 29, E-mail: lebedev@ips.ac.ru

^{**} Национальный ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., 31.

Experiments and modeling of strongly non-uniform, non-equilibrium microwave discharge in nitrogen and hydrogen at pressure 1 Torr showed the influence of small argon additions on the plasma properties. The observed effect is explained on the base of results of modeling. The effect leads to an inability to use the method actinometry.

Введение

Метод оптической актинометрии плазмы широко используется в диагностике химически активной плазмы [1]. Он заключается во введении в плазму газовой добавки (называемой газом-актинометром) известной и малой концентрации. По измерению относительной интенсивности излучения малой добавки и анализируемого излучающего состояния можно определить концентрацию последнего. Для применения метода нужно знать механизмы возбуждения анализируемой частицы и газовой добавки. Проще всего задача решается в условиях применимости корональной модели. Обязательным условием является условие отсутствия возмущения плазмы малой добавкой. Обычно в качестве газа-актинометра используются инертные газы.

В настоящей работе обобщаются результаты, которые на основе экспериментов и 2D моделирования показывают, что есть, по крайней мере, один случай, когда метод актинометрии не применим, и даже малая добавка инертного газа влияет на параметры плазмы. Такие условия реализуются в сильно неоднородном неравновесном электродном микроволновом разряде (ЭМР) пониженного давления.

Экспериментальная установка и модель

Измерения проводились на установке, детально описанной в [2]. Разрядная камера представляет собой металлический цилиндр из нержавеющей стали диаметром 15 см. С торца

верхней части разрядной камеры через вакуумный переход вводится электрод-антенна, медная цилиндрическая трубка диаметром 5 мм. Электромагнитная волна с мощностью до 180 Вт и частотой 2.45 ГГц в режиме непрерывной генерации вводилась в разрядную камеру с помощью коаксиально-волноводного перехода.

Камера снабжена окнами для наблюдения разряда. ЭМР зажигался у конца электрода-антенны. Эмиссионные спектры ЭМР в диапазоне 200-700 нм регистрировались спектрометром AvaSpec-2048 со спектральным разрешением 10 Å. Схема оптических измерений показана на рис. 1.

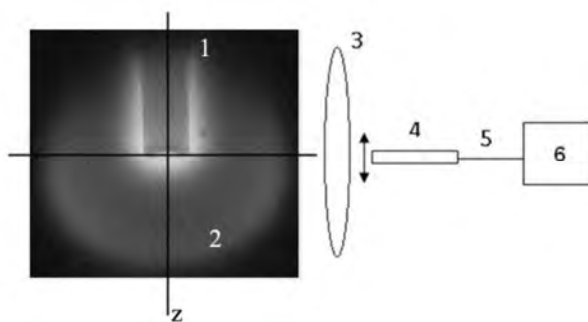


Рис. 1. Схема спектральных измерений. 1 – электрод/антенна, 2 – плазма, 3 – линза, 4 – коллиматор, 5 – световод, 6 – спектрограф AvaSpec-2048.

Измерялись аксиальные распределения интенсивностей линий и полос излучения разряда. Эксперименты проводились в N_2 и H_2 с добавкой 0-5 % Ar при давлении 1 Тор.

Использованная в работе самосогласованная 2D модель ЭМР описана в [7]. Она включала в

себя уравнения Максвелла для СВЧ поля, уравнение Больцмана для функции распределения электронов по энергии, записанное в двухчленном приближении, стационарные балансные уравнения для заряженных и нейтральных частиц (для случаев N_2 и H_2 , соответственно) и уравнение Пуассона.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты и моделирование показали, что добавка 0-5 % Ar к N_2 и H_2 приводит к изменению параметров плазмы. Результаты для N_2 приведены в [3], а для H_2 – [4] и суммированы на рис. 2-4.

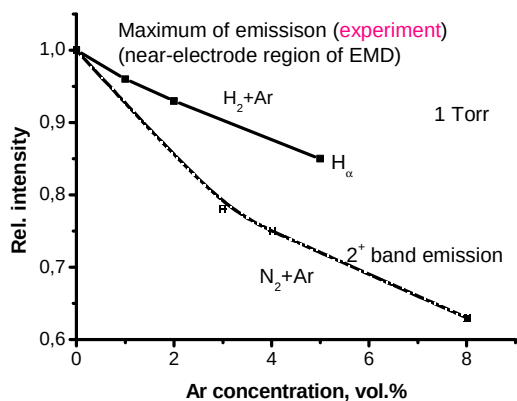


Рис.2. Влияние добавки аргона на излучение ЭМР в N_2 и H_2 (эксперимент).

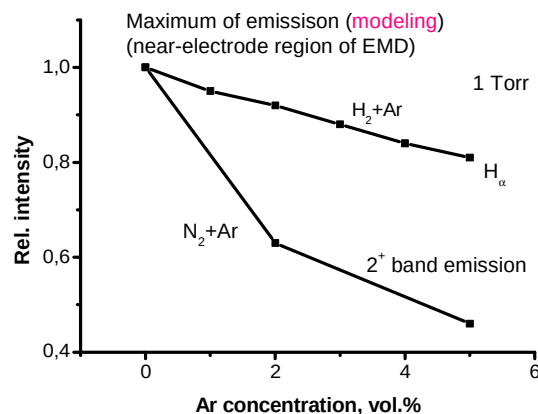


Рис.3. Влияние добавки аргона на излучение ЭМР в N_2 и H_2 (моделирование).

Видно, что добавка аргона ведет к уменьшению интенсивностей излучения частиц плазмы и в случае азота и водорода. Моделирование показало, что эффект влияния аргона в обоих случаях связан с уменьшением скорости ухода заряженных частиц на стенку и, как следует из уравнения баланса заряженных частиц, вызванным этим уменьшением напряженности СВЧ поля и скоростей возбуждения частиц электронным ударом. Факт увеличения СВЧ поля иллюстрирует рис.4.

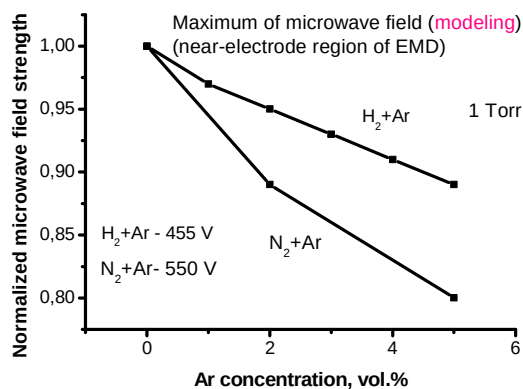


Рис.4. Влияние добавки аргона на СВЧ поле в ЭМР в N_2 и H_2 (моделирование).

Наблюдаемый эффект связан с различием в транспортных коэффициентах (подвижности и коэффициенты диффузии) основных ионов плазмы и иона Ar^+ .

Из рисунков 2 и 3 видно, что, несмотря на одинаковый механизм, влияние аргона на плазму азота сильнее, чем на плазму водорода.

Связано это с тем, что в случае азота важным механизмом гибели ионов Ar^+ был объемный процесс ионной конверсии этих ионов в ион N_2^+ ($Ar^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) \Rightarrow N_2^+ + Ar(1S_0)$). Это привело к тому, что максимум концентрации ионов Ar^+ располагался в области меньших концентраций N_2^+ . Это усилило роль ионов добавки.

Результаты показывают, что в рассмотренных случаях метод оптической актинометрии не может быть использован. С другой стороны они показывают, что даже малые добавки инертного газа могут использоваться для управления параметрами плазмы.

Библиографический список

1. Coburn J.W., Chen M. // *J.Appl.Phys.* **1980**. V.51. P.3134.
2. Lebedev Yu. A., Mokeev M. V., Solomakhin P. V., Shakhmatov V. A., Epstein I. L. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**. V.41. 194001
3. Lebedev Yu.A., Mavludov T. B., Epstein I. L., Chvyreva A. V., Tatarinov A. V. // *Plasma Sources Sci. Technol.* **2012**. V.21. 015015.
4. Лебедев Ю.А., Татаринов А.В., Титов А.Ю., Эпштейн И.Л., Крашевская Г.В., Юсупова Е.В. // Сборник материалов конференции ФНТП-2014, 20-23 мая 2014 г., Казань, Т.1, С. 309.

Исследование эмиссионных спектров и продуктов СВЧ разряда в жидких C7-C16 углеводородах

Investigation of the emission spectra and the products of a microwave discharge in liquid C7-C16 hydrocarbons

Лебедев Ю.А.*., Эпштейн И.Л.*, Шахатов В.А.*, Юсупова Е.В.*, М.Ю. Яблоков **,
А.Н. Щеголихин ***, Н.М. Сурин **

Lebedev Yu.A.., Epstein I.L.*, Shakhatov V.A.*, Yusupova E.V.*, Yablokov M.Yu.**, Schegolikhin A.N.***,
Surin N.M.***

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 29, E-mail : lebedev@ips.ac.ru*

***Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70*

****Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Results of experimental study of microwave discharge in liquid alkanes are presented. It is shown that the discharge radiation contains Swan-bands only. Vibrational temperature determined from modeling of spectra is 7500-8500 K. The rotational temperature in pure hydrocarbons is 1700 K and decreases to 600-700K by adding argon. The solid phase consists of particles with size 50-100 nm. The particles have a structure of "damaged" graphene.

Введение

В последние 10 лет появились публикации, в которых исследуются СВЧ-разряды в газовых пузырях в жидких углеводородах (см. ссылки в [1-3])

В настоящей работе представлены результаты исследования спектров излучения СВЧ разряда в жидких алканов C7-C16 углеводородах, результаты анализа твердых продуктов и результаты изучения изменения состава жидких углеводородов. Исследовались алканы с температурами кипения: н-гептан - 98,42 ° C, изооктан - 99,24 ° C, декан - 174,1 ° C, и гексадекан - 286,79 ° C.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка описана в [1-4]. Она представляла собой металлическую камеру, в которую с помощью прямоугольного волновода подводилась СВЧ энергия от магнетрона (2.45 ГГц, 500 Вт). В камеру помещали стакан из жаропрочного стекла, в котором на металлическом основании располагалась четвертьволновая СВЧ антенна [5]. Антенна имела канал, через который можно было подавать газ в область разряда (в экспериментах использовался аргон).

Углеводород (объем порядка 50 мл) заливался в стакан и полностью закрывал антенну. Пространство над поверхностью жидкости постоянно промывалось потоком газообразного аргона. При подаче СВЧ энергии в области максимального СВЧ поля на конце антенны происходил ее разогрев, углеводород испарялся и в образовавшемся газовом пузыре инициировался СВЧ разряд. Эмиссионные спектры разряда регистрировались через окно в камере с помощью спектрографа AvaSpec2048. Обработка спектров излучения позволила получить данные о вращательной и колебательной температуре, а также температуре частиц твердой фазы.

Обработку образца жидкого алкана осуществляли в течение 1-2 минут. За это время весь объем жидкого углеводорода заполнялся взвесью твердого продукта черного цвета, поглощающего СВЧ энергию, и разряд погасал. По окончании эксперимента полученную взвесь центрифугировали при числе 3000 об./мин в течение 10 минут и отделяли твердую фазу декантацией.

Для исследования твердой фазы использовался растровый электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом 7500F фирмы JEOL с энергодисперсионным рентгеновским

микроанализатором INCAPentaFETx3 фирмы OXFORD). Спектры комбинационного рассеяния твердой фазы регистрировали с помощью дисперсионного КР-спектрометра RamanStation-400. Атомное отношение C/H в твердой фазе определялось методом хроматографии после сожжения образца в динамической вспышке.

Жидкая фаза исследовалась с помощью электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения получали на спектрофотометре "Shimadzu UV-2501PC" при спектральной ширине монохроматора 2 нм. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции регистрировали с помощью сканирующего спектрофлуориметра.

Результаты

Результаты исследования спектров микроволновой плазмы в углеводородах C_nH_{2n+2} могут быть суммированы как:

- q Эмиссионные спектры микроволновой плазмы в разных углеводородах подобны и содержат только излучения полос Свана молекулы C_2 . Этот факт не понятен, поскольку основным газофазным продуктом является водород. Объяснение может быть связано с тем, что механизмы возбуждения излучения полос Свана и излучения водорода различаются: первые инициируются столкновениями тяжелых частиц, а вторые – электронным ударом.
- q Колебательные температуры, определенные по излучению полос Свана 7500-8500 К и не зависят от температуры кипения и добавки аргона.
- q Колебательные распределения молекул C_2 в разных секвенциях совпадают и совпадают с распределением Больцмана.
- q Вращательная температура плазмы (в условиях экспериментов совпадает с газовой температурой), определенная по спектрам C_2 в чистых углеводородах равна 1700 К. Добавление аргона уменьшает температуру до 600-700 К.
- q Континуум дает температуру наночастиц 3500-4500 К.
- q Плазма является неравновесной.

Результаты исследования продуктов микроволновой плазмы в углеводородах C_nH_{2n+2} могут быть суммированы как:

- q Твердая фаза состоит из агрегированных частиц размером 50-100 нм, имеющих преимущественно сферическую форму. Согласно данным энергодисперсионного анализа образец состоит на 98% углерода и 2% (ат.) кислорода. Образец также содержит незначительное количество меди (порядка

0.1% (ат.)). Медь вводится в образец из-за термической деструкции медной антенны. Кислород появляется из-за того, что перед анализом образцы находились в воздухе.

- q Атомное отношение C/H в твердой фазе равно 1,6 (н-гептан).
- q Спектр комбинационного рассеяния твердого продукта позволяет категоризовать этот материал как «поврежденный графен», по большей части – не однослойный.
- q Спектр поглощения жидкого образца указывает на присутствие в растворе большого числа различных органических молекул.
- q Спектры поглощения и люминесценции жидкого образца позволяют утверждать, что исследуемый раствор содержит сложные молекулы класса полициклических ароматических углеводородов. Предварительная оценка дает содержания ароматических соединений в образце порядка 0,1 – 1%.

Независимо от прикладных аспектов СВЧ разряд в жидких углеводородах является чрезвычайно интересным с фундаментальной точки зрения, поскольку представляет собой неравновесную, неоднородную, нестационарную плазменную систему переменного объема и состава с испаряющимися стенками.

Библиографический список

1. Buravtsev N.N., Konstantinov V.S., Lebedev Yu.A., Mavlyudov T.B. //Microwave Discharges: Fundamentals and Applications (Proc. VIII Int. Workshop, 10-14 September 2012, Zvenigorod, Russia), Ed. Yu.A. Lebedev, Yanus-K. **2012**. P. 167.
2. Lebedev Yu.A., Shakhmatov V.A., Epstein I.L., Yusupova E.V. //5th CESPC, 25-29 August 2013, Balatonalmádi, Hungary. Book of Abstracts. **2013**. P.66.
3. Шахатов В.А., Эпштейн И.Л., Юсупова Е.В., Константинов В.А.// XLI Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС. 10-14 февраля 2014 г. М.: ЗАО НТЦ «ПАЗМАИОФАН». **2014**. С.202.
4. Lebedev Yu. A., Epstein I. L., Shakhmatov V. A., Yusupova E. V., Konstantinov V. S.// *High Temperature*. **2014**. V. 52. No. 3. P. 319.
5. Nomura S., Toyota H., Mukasa S., Yamashita H., Maehara T., Kawashima A. // *J. Appl. Phys.* **2009**. V. 106. 073306.

Процессы деструкции дисперсных красителей в водных растворах под действием диафрагменного разряда

Субботкина И.Н., Наумова И.К.

Subbotkina I.N., Naumova I.K.

ФГБОУ ВПО ИГСХА им. академика Д.К. Беляева,
153025, г. Иваново, ул. Советская, 45, E-mail: irinauma@mail.ru

Effect of diaphragm discharge on solutions of dispersed dyes has been studied. It has been shown that sedimentation of the dispersed phase is the most effectively at acidic solutions. The treatment of waste water within 30 minutes leads to it discoloration and to destruction of organic substances.

Введение

Окислительные процессы, которые инициируются газовыми разрядами, возбуждаемыми в объеме раствора, либо над его поверхностью, представляют большой интерес с точки зрения возможных практических применений. Одним из таких приложений является разрушение органических молекул, которые могут выступать в качестве загрязнителей воды и водных растворов [1-4]. Особо интересными и легкими в применении при этом являются разряды, возбуждаемые в объеме раствора. Это, так называемые, подводные разряды. К ним относятся, в частности, диафрагменный разряд [5]. Его действие приводит к генерации активных частиц, УФ-излучению, а также к механической активации раствора [6]. Возникающие в объеме конвективные потоки способствуют быстрому переносу активных частиц и реагентов в жидкой фазе [6]. Указанные факторы могут приводить к разрушению органических молекул и макромолекул, присутствующих в воде. Выяснение физико-химических закономерностей деструкции органических соединений в водных растворах под действием диафрагменного разряда стало целью настоящей работы.

Результаты и их обсуждение

В работе изучалось действие диафрагменного разряда на растворы дисперсных красителей. Плазма формируется в парогазовом пузыре, который возникает в небольшом отверстии (диафрагме) в диэлектрической перегородке, разделяющей электроды в объеме электролита. В качестве электродов использовались графитовые стержни

диаметром 5 мм, диаметр диафрагмы составлял 2 мм, ток разряда – 50-80 мА, напряжение горения разряда – 500-650 В.. Продолжительность газоразрядной обработки составляла 40 минут.

Конструкция установки предусматривала циркуляцию раствора через разрядную ячейку с использованием перистальтического насоса марки 243С. В ходе газоразрядной обработки проводили периодическую регистрацию электронных спектров поглощения растворов с использованием спектрофотометров «Аквилон» СФ-103 и СФ-104. pH среды регулировали добавлением соляной кислоты и гидроксида натрия. Общий объем раствора составлял 500 мл. В качестве объектов исследования использовали 1% водные растворы дисперсных красителей торговой марки «Люмитекс» и сточные воды красильного цеха Тейковского ХБК.

После обработки диафрагменным разрядом в растворе дисперсных красителей становилось заметно образование больших агрегатов полимерного типа, которые после агрегируются на поверхности ячейки, электродов и диэлектрической трубки. Обычный равновесный нагрев не приводит к таким результатам. Анализ размера частиц дисперсной фазы, проведенный на анализаторе размера частиц "Analysetta 22", показал, что действие разряда на раствор, содержащий дисперсную фазу с размерами частиц 0,8-1,2 мкм, приводит к их укрупнению до 60-130 мкм (рис. 1), при этом последующее физическое воздействие (встряхивание, фильтрование) не приводит к распаду полученных агрегатов.

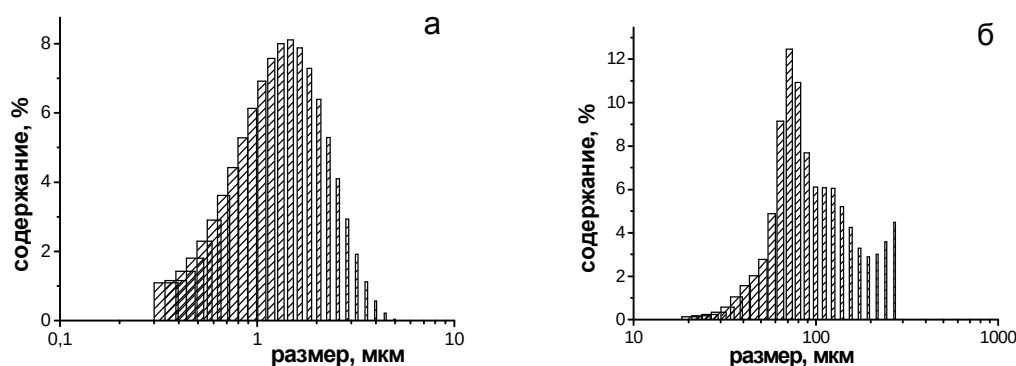


Рис. 1. Содержание и размер частиц дисперсной фазы до (а) и после (б) газоразрядной обработки раствора дисперсного красителя торговой марки «Люмитекс». Время обработки диафрагменным разрядом 40 минут.

Эксперименты показали, что в отличие от щелочной среды, в кислой среде седimentация дисперсной фазы происходит эффективнее. Проведение процесса осаждения дисперсной фазы в кислой среде значительно снижает энергетические затраты (таблица 1).

Для оценки возможности применения плазменно-растворных систем в качестве метода очистки были проведены эксперименты со сточными водами Тейковского ХБК, которые содержали водорастворимые красители различных классов (кубовые, активные), дисперсные красители, а так же различные ПАВ. Средний размер частиц дисперсной фазы составлял 0,5 мкм.

Таблица 1.

Раствор	pH	Обесцвечивание раствора, %	Энергетические затраты, Вт·ч/л
NaOH	12	5.7	208**
NaOH	6	2	266*
HCl	4	92	123**
HCl	3.5	81.4	35*
HCl	2.5	75	60*

*диафрагменный разряд, **горцевой разряд

Обработка сточных вод в течение 30 минут приводит к их обесцвечиванию и деструкции органической составляющей в жидкой фазе. Было установлено, что подкисление раствора до pH 6.5 добавлением HCl приводит к ускорению обесцвечивания, основная деструкция компонентов, поглощающих в видимой области, происходит в течение первых 10 минут. Процесс деструкции происходит через стадию образования фенольных структур, о чем свидетельствуют спектры поглощения в УФ

области и хромато-масс-спектральный анализ жидкой фазы. В течение последующего газоразрядного воздействия эти структуры разрушаются.

Библиографический список

1. Magureanu M., Mandache N.V., Parvulescu V.I. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2007. – V. 27. – P. 589.
2. Захаров А. Г., Максимов А. И., Титова Ю. В. Основные закономерности плазмо-инициированного окисления красителя монохлортриазинового синего в водном растворе // *Текстильная химия.* – 1998. - №1 (13). – С. 20.
3. Magureanu M., Bradu C., Piroi D., Mandache N. B., Parvulescu V. Pulsed corona discharge for degradation of Methylene Blue in water // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2013. – V. 33. – P. 51.
4. Khlyustova A.V., Maximov A.I., Subbotkina I.N. The electrical discharge action on the wastewater for cleaning // *High Temperature Material Processes.* 2010. V. 14. № 1-2. P. 185-191.
5. Стройкова И.К. Химическая активация водных растворов электролитов тлеющим и диафрагменным газовыми разрядами: автореф. дисс... канд. хим. наук. 02.00.04 Иваново. 2001.
6. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуум-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004, 496 с.

A homogeneous plasma column in argon generated by the microwave resonator

Tatarinov A.V.¹, Epstein I.L.¹, Gavrilović M.², Jovičević S.², Konjević N.³,
Lebedev Yu.A.¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia, Leninsky Prospect 29, Moscow 199991. lebedev@ips.ac.ru

²Institute of Physics, University of Belgrade, Serbia, 11081 Belgrade, P.O. Box 68.

³Faculty of Physics, University of Belgrade, Serbia, 11001 Belgrade, P.O. Box 368.

Long homogeneous column of argon plasma at a pressure of 0.5 Torr, generated by means of the Beenakker cavity [1], has been investigated by methods of emission spectroscopy, photography and self-consistent 3D modeling in a nonlocal approximation.

Experiments and measurement procedure

Design and dimensions of the resonator and the sketch of spectral measurements are shown in Fig. 1a. Quartz tube passes through the axis of symmetry of the resonator. An argon discharge is ignited inside the quartz at a pressure of 0.5 tor and gas flow of 0.2 l/min. The external parts of the tube outside the resonator are equal in length.

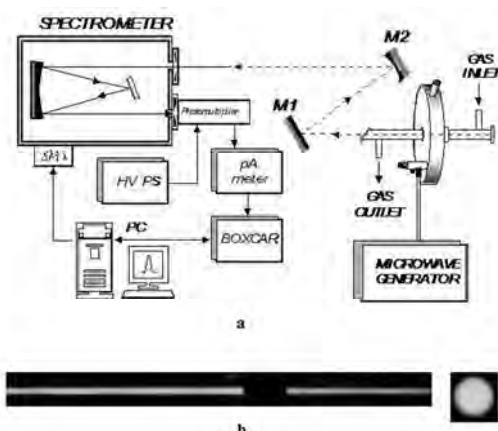


Fig. 1. **a** - the scheme of end-on measurement of emission spectra of argon discharge in the Beenakker's cavity. **b** – photo of a discharge in argon, dark gap corresponds to the cavity; photo of the discharge at the end (right)

The resonator is excited by a coaxial feeder with inner rod antenna, vertically entered through the top cover of the cavity ($f=2.45$ GHz, $P_{inc}=80$ W). Optical emission of the discharge is registered with the digital camera and spectrometer.

The discharge emission is uniform both along the length of the column and when collected at the end of the quartz tube (Fig. 1b). However the “end-on” and “side-on” temperatures determined by the intensity of emission of excited p and d states of argon atoms collected at the end and perpendicular to the discharge tube were found quite different:

1900-2200 K and 4350-4900 K respectively. Explanation for such a difference in temperatures has been found due to the simulations.

Modeling of the discharge

Since the electrodynamic system with the energy feeder and tuning rod is asymmetric, one needs a three-dimensional model. The model contains the Maxwell equations, Poisson equation and kinetic equations for the electrons, argon ions (Ar^+ and Ar_2^+) and electronically excited argon states: coupled metastable $^3P_2 \leftrightarrow ^3P_0$ level $Ar(M)$, coupled resonant $^3P_1 \leftrightarrow ^1P_1$ level $Ar(R)$ and 3 higher lying lumped levels $Ar(F)$, $Ar(A)$, $Ar(B)$ [2]. The model includes the following processes: direct and stepwise electron excitation of Ar ; interchange of metastable and resonant states under the electron impact; emission of higher lying argon states; dissociative recombination of Ar_2^+ ion; wall quenching of the excited argon states.

The processes of chemi-ionization with generation of ions Ar^+ and Ar_2^+ , i.e. $Ar(M) + Ar(M, R) \rightarrow Ar^+ + Ar + e$ and $Ar(M) + Ar(M, R) \rightarrow Ar_2^+ + e + e$ were included in the kinetic scheme.

We also took into account the reabsorption when calculating the loss of resonant state of $Ar(R)$ and higher lying lumped level $Ar(F)$ due to emission.

A nonlocal approximation is used for a description of the discharge [3]. In this case the local link of parameters of the electronic component with microwave field is absent, it is replaced by the balance equation of the electron energy density [4, 5].

The model contains pre-computed table files with the rate constants of reactions which include an electron impact. The electron energy distribution functions, needed for calculation of those constants, have been obtained by solving the Boltzmann equation for the free electrons of the plasma in the two-term approximation.

The plasma and wave equations are solved numerically, using finite element methods implemented in the commercial package Comsol 3.5a [6].

Results and discussion

Simulations showed that the plasma can be divided into two areas: a central ellipsoidal core, located mainly inside the resonator and projecting slightly beyond it, and peripheral homogeneous column uniformly filling the quartz tube outside the resonator. The microwave field concentrates mostly inside the resonator with maximal values at the walls of the quartz tube. Outside the resonator the wave decays at a distance of a few millimeters. The characteristic peaks of stationary field (Fig. 2a) outside the resonator's cavity correspond to a local resonant increase of the field. In contrast to the microwave field the mean electron energy (Fig. 2b) does not vanish at the exit of the resonator's cavity, it is set constant and equal to about 3 eV. In the central region the mean electron energy on the axis is about 3.5 eV. We note that outside the central region the mean electron energy is quite high and kinetic processes, initiated by direct electron impact, make a significant contribution. Such characteristic steady distribution of energy is typical for the nonlocal problem and determines the spatial distribution of all plasma particles.

The simulations allowed determining of the mechanisms of population of Ar (F, A, B) effective states. It was found that in the central region of the discharge the Ar(F) state is mainly populated due to the stepwise processes and the Ar(A, B) states - by the direct electron impact. In the discharge tube outside the cavity all of these states are populated due to the direct electron impact. According to the simulations these mechanisms lead to an overpopulation of Ar(F) state (13.2 eV) in the central region, compared with the excitation due to only the direct electron impact, and hence to a decrease in temperature. It is the central region of the discharge which gives the main contribution during the end-on line intensity measurement collected from the discharge tube. When measuring the side-on intensity of the line emission along the line for collecting the emission, placed close to the resonator's cavity, both the tail of the central core and uniform column contribute to the total collected intensity.

In the simulations the end excitation temperature for p and d states of argon, determined by the line intensities, collected from the end of the discharge tube is found equal to 3600 K. The accuracy of the calculated values is about 50%. As to the side excitation temperature, the total emission intensity will depend on the distance between the line for collecting the emission and the bottom of the

resonator's cavity. According to simulations it could vary up to 7000K.

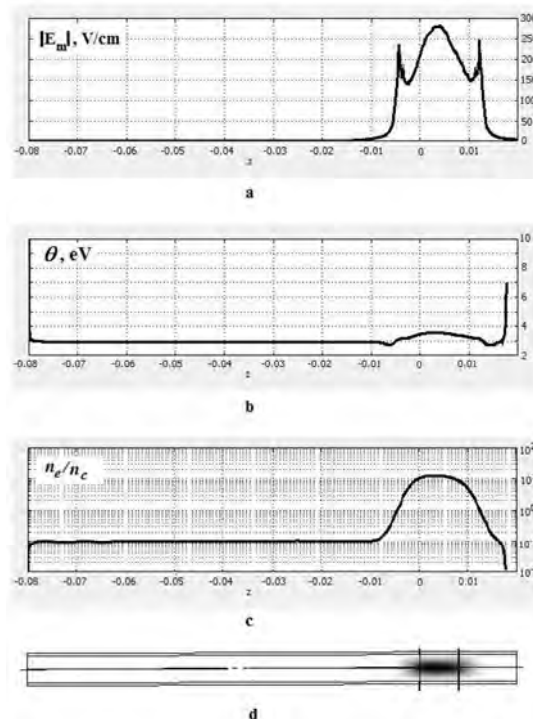


Fig. 2. Profiles of: **a** - microwave field; **b** - mean electron energy; **c** - electron density, along the vertical axis Oz of the tube. **d** – the electron density diagram on a vertical slice of the tube. Vertical lines correspond to the boundaries of cavity.

Simulations have shown that the emission intensity of the excited atoms, collected from the end of the discharge tube, is uniform along the diameter of the tube. They confirmed similar end-on optical measurements made in the visible spectrum of argon plasma.

References

1. Beenakker C.I.M. // *Spectrochim. Acta* **1977**. V.32B. P.173.
2. Dyatko N.A., Ionikh Y.Z. et al // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**. V.41. 055204
3. Kudryavtsev A. A., Smirnov A. S., Tsendin L. D., // *Physics of Glow Discharge*. **2010**. Lan', St. Petersburg, [in Russian].
4. Shkarofsky I.P., Johnston T.W., Bachynski M.P. // *The Particle Kinetics of Plasmas*. **1996**. Addison-Wesley PC
5. G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford, *Plas. Sources Sci. Technol.* **2005**. V.14. PP. 722-733
6. COMSOL 3.5a (<http://www.comsol.com>)

Электрофизические параметры и спектральный состав плазмы тлеющего разряда в BCl_3

Electro-physical parameters and spectral composition of glow discharge plasma in BCl_3

Годнев Е. М., Шабдаров С. С., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В.,
Ефремов А.М.

Godnev E.M., Shabadarov S.S., Murin D.B., Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Efremov A.M.

*НИИ ТХК Ивановского государственного химико-технологического университета
153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7*

E-mail: dim86@mail.ru

The influence of external discharge parameters (gas pressure, discharge current) on both electro-physical (gas temperature, electric field strength) and spectral properties of BCl_3 plasma under the conditions of dc glow discharge was investigated. It was shown that the behaviors of gas temperature and electric field strength are quite similar with those for other electronegative gases. It was found the BCl_3 plasma emission spectra are represented by both atomic (Cl, B) and molecular (Cl_2 , BCl) components.

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма хлорсодержащих газов (Cl_2 , BCl_3 , фреоны CF_xCl_y) широко применяется в технологии микро- и нанoeлектроники при размерном структурировании поверхностей полупроводниковых пластин и функциональных слоев различной природы [1]. Основными достоинствами плазмы BCl_3 являются: 1) Отсутствие полимеризационных явлений; 2) Низкие, по сравнению с молекулярным хлором, степени диссоциации исходных молекул, что дает преимущество в анизотропии травления [2]; и 3) Высокая скорость травления окисных пленок за счет химических реакций радикалов BCl_2 и BCl [3, 4]. В силу последней особенности, BCl_3 -содержащая плазма является незаменимым инструментом структурирования поверхности материалов, покрытых естественными окислами, например Al и GaAs [4].

Оптимизация существующих и разработка новых технологических процессов с использованием плазмы BCl_3 затрудняется недостаточной изученностью взаимосвязей между внешними параметрами плазмы, ее внутренними электрофизическими характеристиками и составом, определяющим стационарные плотности потоков активных частиц на обрабатываемую поверхность. Целью данной работы являлось исследование влияния внешних параметров (ток разряда, давление газа) на температуру нейтральных частиц плазмы и приведенную напряженность электрического поля в зоне положительного столба разряда. Еще

одним направлением работы было исследование качественного состава плазмы BCl_3 методом эмиссионной спектроскопии, а также анализ возможностей контроля относительных концентраций частиц по соответствующим интенсивностям излучения.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в плазмо-химической установке с цилиндрическим (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см) стеклянным реактором проточного типа. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 40\text{--}200$ Па) и расход газа ($q = 2$ см³/сек при нормальных условиях). BCl_3 набирали из баллона с маркой "чистый" (содержание основного газа не менее 99.5%).

Температура нейтральных частиц (T) вычислялась путем решения уравнения теплового баланса реактора с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки (T_w). Последняя измерялась с помощью хромель-копелевой термопары. Зондовая диагностика обеспечивала данные по осевой напряженности электрического поля в зоне положительного столба разряда (E). При определении приведенной напряженности поля E/N (где $N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц в реакторе) проводилось усреднение T на точку $0.5r$ в предположении о заданном профиле радиального распределения этого параметра.

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью спектрометров

AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-3648 с рабочим диапазоном длин волн 200–1000 нм. Отбор излучения для анализа проводился через кварцевое окно в торцевой части разрядника.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что увеличение давления газа при $i = \text{const}$ приводит к увеличению осевой напряженности электрического поля (например, $E = 16.05 - 37.11$ В/см при $p = 40-200$ Па и $i = 15$ мА) и, как следствие сопровождается монотонным ростом удельной мощности, вкладываемой в плазму $W = iE/\pi r^2$ (рис. 1). Аналогичное изменение величины W имеет место и при увеличении тока разряда в условиях неизменного давления газа, которое обеспечивает $E \approx \text{const}$. Поэтому в обоих случаях температуры газа и стенки реактора увеличиваются, следуя поведению W (рис. 2).

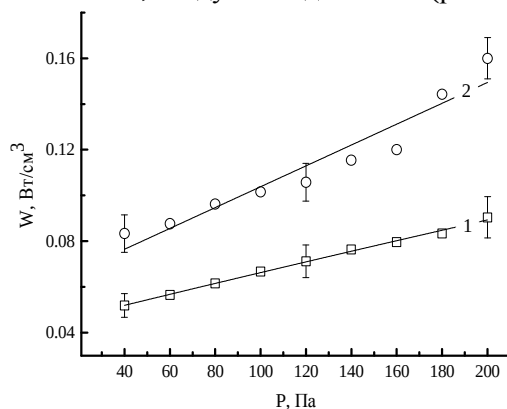


Рис. 1. Зависимость удельной мощности, вкладываемой в разряд, от давления BCl_3 (1 – $i = 15$ мА, 2 – 25 мА).

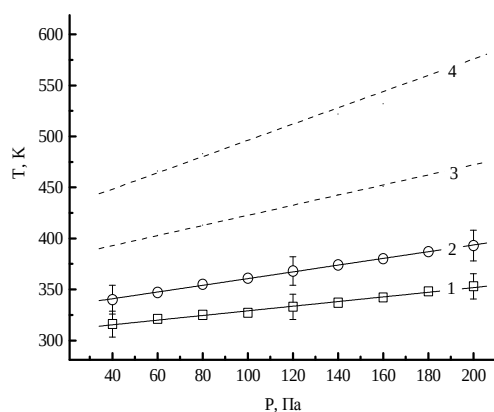


Рис. 2. Зависимости температуры стенки реактора T_w (1, 2) и температуры газа T (3, 4) от давления BCl_3 при $i = 15$ мА (1, 3) и 25 мА (2, 4).

Приведенная напряженность электрического поля E/N в плазме BCl_3 практически не зависит (в пределах погрешности эксперимента) от тока разряда при $p = \text{const}$, но заметно уменьшается с ростом давления газа при $i = \text{const}$ (рис. 3). Ярко выраженная зависимость $E/N = f(p)$ в области $p = 40-160$ Па указывает на диффузионный ($\nu_{dif} > \nu_{da}$) или переходный ($\nu_{dif} \approx \nu_{da}$) режимы

разряда, где ν_{dif} – частота диффузионной гибели электронов, а ν_{da} – частота их диссоциативного прилипания к молекулам BCl_3 . В обоих случаях, в качестве основного механизма, обуславливающего снижение E/N , следует рассматривать аналогичное изменение коэффициента диффузии и частоты диффузионной гибели электронов. Очевидно также, что уменьшение E/N по мере роста давления газа вызывает падение средней энергии электронов $\bar{\epsilon}$ (из-за увеличения частоты столкновений электронов с «тяжелыми» частицами и роста суммарных потерь энергии в неупругих процессах) и констант скоростей реакций под действием электронного удара, удовлетворяющих условию $\epsilon_{th} \geq \bar{\epsilon}$, где ϵ_{th} – пороговая энергия. Отметим, что абсолютные значения E/N в плазме BCl_3 ниже аналогичных величин для плазмы хлора ($E/N = 5.8 \times 10^{-15}$ Всм² при $p = 40$ Па и $i = 20$ мА [5]) и хлористого водорода ($E/N = 3.7 \times 10^{-15}$ Всм² при $p = 40$ Па и $i = 20$ мА [5]) в аналогичном диапазоне условий. В общем случае, это может быть связано как с меньшей эффективностью прилипания электронов к молекулам BCl_3 , так и с большей эффективностью их ионизации. Принимая во внимание тот факт, что максимальные различия этих систем по параметру E/N имеют место в области низких давлений, при $\nu_{dif} > \nu_{da}$, вторая причина выглядит наиболее предпочтительной.

Излучение плазмы BCl_3 представлено как атомарными, так и молекулярными компонентами (рис. 4). Среди первых выделяются две группы линий атомарного хлора (в сине-зеленой части спектра 430–460 нм, обусловленные возбуждением состояния $5p$, и в красной области 700–900 нм, связанные с дезактивацией состояния $4p$), а также линия В 249.77 нм.

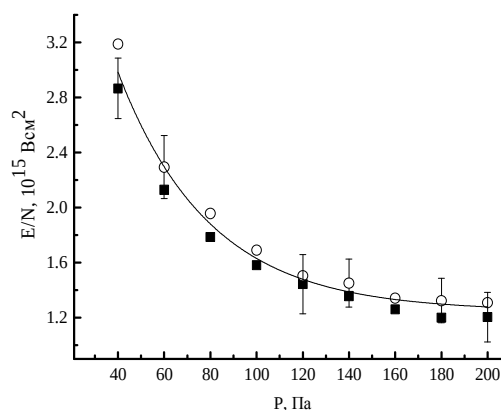


Рис. 3. Зависимость приведенной напряженности электрического поля от давления BCl_3 (квадрат – $i = 15$ мА, круг – 25 мА).

Излучение молекул представлено полосами Cl_2 256.4 нм и BCl 265.98, 272.0 и 278.64 нм.

Таким образом, в исследованном диапазоне условий наблюдается полное разложение исходных молекул BCl_3 и эффективное образование молекул хлора. Согласно данным работы [6], последний процесс обеспечивается не только рекомбинацией атомов хлора, образующихся по механизму $\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl} + e$, но прямой реакцией $\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl} + \text{Cl}_2 + e$.

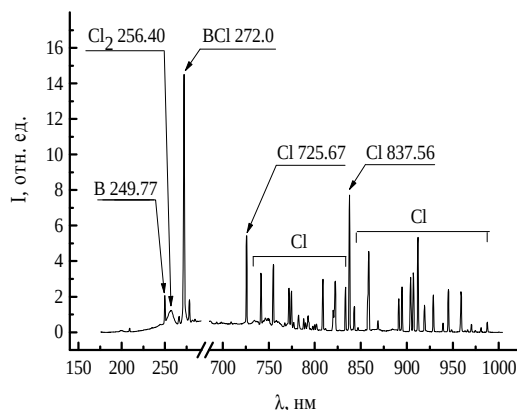


Рис. 4. Спектр излучения плазмы BCl_3 при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА.

Наиболее интенсивными, стабильно проявляющимися и свободными от перекрывания с соседними максимумами являются линии Cl 725.67 нм, B 249.77 нм и полосы Cl_2 256.4 нм, BCl 272 нм. Линейные зависимости соответствующих интенсивностей излучения I от тока разряда (рис. 5(а)) свидетельствуют о возбуждении этих частиц прямым электронным ударом. Таким образом, указанные максимумы в принципе могут быть использованы для контроля состава плазмы и кинетики плазмохимических процессов. Рост давления газа также приводит к линейному росту всех перечисленных линий и полос (рис. 5(б)). На наш взгляд, характер зависимостей $I = f(i, p)$ не противоречит общим представлением о кинетике процессов образования и гибели активных частиц в молекулярных газах, где увеличение тока разряда или давления обычно сопровождается увеличением как скоростей диссоциации исходных молекул, так концентраций продуктов диссоциации. Однако прямое отождествление поведения измеренных интенсивностей излучения с концентрациями соответствующих невозбужденных частиц вряд ли возможно из-за непостоянства условий возбуждения, характеризуемых параметром $k_{ex}n_e$, где $k_{ex} = f(E/N)$ – константа скорости возбуждения, n_e – концентрация электронов.

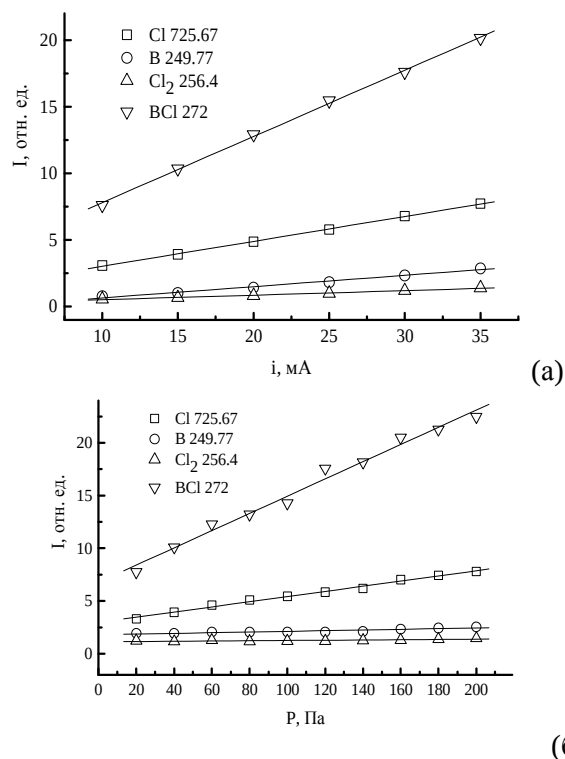


Рис. 5. Зависимость интенсивностей излучения от тока разряда (а, при $p = 100$ Па) и давления газа (б, при $i = 25$ мА).

Библиографический список

1. Flamm D.L., Donnelly V.M. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **1981.** 1. p. 317.
2. Saia R.J., Gorowitz B. // *Solid State Technol.* **1983.** p. 247.
3. Sonek G.J., Ballantyrne J.M. // *J. Vac. Sci. Technol.* **1984.** В 2. p. 653.
4. Morgan R.A. // Elsevier, *Plasma Etching in Semiconductor Fabrication.* Amsterdam. 1985.
5. Ефремов А.М., Пивоварёнок С. А., Светцов В.И. // *Микроэлектроника.* **2009.** Т. 38. № 3. С. 163–175.
6. Shota Sato // Kyoto University Yoshida-Honmachi. Sakyo-ku. Kyoto 606-8501.

Деструкция паров фенола в диэлектрическом барьерном разряде

Гущин А.А., Козлов А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В.*

Gushchin A.A., Kozlov A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7
E-mail: a_guschin@bk.ru*

Kinetics data for destruction of the phenol in gas in a dielectric barrier discharge (DBD) in argon are presented. The efficiency of the phenol degradation in DBD is at least 90 %. The main active species involved in the decomposition process were established

Введение

Практически любая хозяйственная деятельность человека, приводят к загрязнению воздушного бассейна. В наибольшей степени это связано с выбросами крупных промышленных предприятий и увеличением количества автотранспорта в городах [1]. Среди вредных веществ, содержащихся в атмосфере городов, следует особо рассматривать летучие органические соединения, которые выбрасываются как от предприятий ряда отраслей промышленности, так и от двигателей внутреннего сгорания автомобилей [2]. Следует отметить, что большее количество летучих органических соединений (ЛОС), которые содержатся в атмосфере городов, являются потенциальными мутагенными и канцерогенными веществами. Несмотря на предпринимаемые государством меры по охране атмосферного воздуха от различного рода загрязнений, можно с уверенностью констатировать, что они не дают должного эффекта [2].

Среди многих направлений решения данной проблемы, значительный интерес со стороны ученых и ряда практиков проявляется к методам химии высоких энергий (ХВЭ). Данные методы хорошо зарекомендовали себя как высокоэффективные методы борьбы с различного рода поллютантами атмосферы и гидросферы [3]. Особо привлекательно применение данного метода против летучих органических соединений. При правильном подборе условий проведения процесса (таких как выбор плазмообразующего газа, влияющий на состав активных частиц плазмы, начальная концентрация загрязняющих веществ, тип реактора и его электрофизические параметры) степень очистки способна достигать 99,9 %, что

делает использование плазмохимических методов весьма конкурентоспособными по сравнению с традиционными способами снижения негативного воздействия на окружающую среду (ОС).

Результаты и их обсуждение

Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор, представляющий собой реактор диэлектрического барьерного разряда (ДБР) с коаксиальным расположением электродов (рис. 1).



Рис. 1. Реактор с коаксиальным расположением электродов.

1 – фторопластовые втулки; 2 – внутренний электрод; 3 – стеклянная трубка; 4 – внешний электрод; 5 – удерживающие кольцо; 6 – выходной патрубок.

Концентрация фенола в газовой фазе до и после очистки определялась фотометрическим методом по цветной реакции с 4-аминоантипирином.

Анализ системы возможных процессов, протекающих в плазме аргона, позволяет сделать вывод, что плазма в среде аргона обладает достаточным количеством окислительных агентов для осуществления процессов деструкции паров фенола.

Очевидно, что степень превращения фенола будет определяться параметрами плазмы (мощностью, вкладываемой в разряд) и характеристиками осуществления процесса – временем контакта газа-носителя с зоной плазмы и, возможно, начальной концентрацией

органического соединения. Было установлено, в исследуемом диапазоне концентраций фенола (от 100 до 300 мг/м³), степень деструкции не зависит от его начальной концентрации.

При обработке паров фенола в плазме ДБР наблюдается отчетливая тенденция увеличения степени превращения фенола с ростом удельной мощности, связанная с увеличением концентрации активных частиц в плазме, ответственных за процессы превращения паров фенола. Так, при увеличении удельной мощности в 3 раза, эффективность увеличивается с 55 % до 85 %.

Варьирование параметров обработки фенола позволило установить оптимальные условия процесса деструкции в ДБР: скорость подачи парогазовой смеси - 2,77 см³/с, вкладываемая в разряд мощность - 0,9 Вт/см³ при эффективности деструкции не менее 90 %.

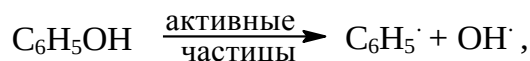
По полученным кинетическим зависимостям деструкции фенола была оценена скорость протекающего процесса. Полная скорость трансформации паров фенола в плазме ДБР:

$$\Gamma_{\text{тр}} = \frac{C_{\text{н}}^{\text{Фенол}} \cdot N_0 \cdot \alpha \cdot V}{M \cdot 100 \cdot \tau_{\text{к}}}$$

где $C_{\text{н}}^{\text{Фенол}}$ – начальная концентрация паров фенола (г/см³), N_0 – число Авогадро, M – молекулярная масса фенола, α – степень превращения паров фенола в %, V – объем реактора, $\tau_{\text{к}}$ – время контакта газа с плазмой, с.

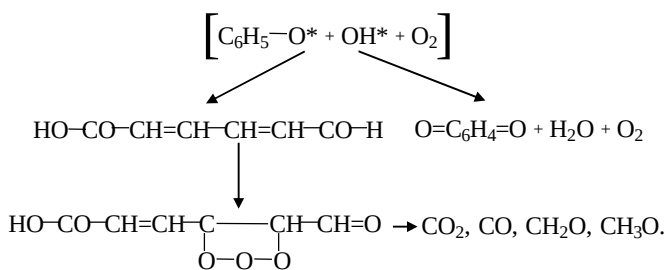
Полученные результаты показывают, что полная скорость трансформации составит при временах контакта 6,57 и 17,99 соответственно $3,3 \times 10^{21}$ и $2,53 \times 10^{21}$ с⁻¹. Сравнивая полученные значения с результатами, представленными в [5], очевидно, что полученные нами скорости значительно выше (почти на 6 порядков).

Механизм окисления углеводов в барьерном разряде развивается в виде разветвленной цепной реакции. В условиях барьерного разряда для протекания реакции окисления необходим первичный акт возбуждения участников реакции, например, углеводорода



с последующим его участием в процессах деструкции как в газовой фазе (дальнейший распад молекул фенола), так и в гетерогенных реакциях (деструкция образовавшегося низкомолекулярного полимера).

В дальнейшем разложение может быть описано следующей схемой:



Состав продуктов распада гидроперекисей определяется соотношением между энергиями разрыва различных связей в молекуле гидроперекиси, т.е. ее строением. Большую часть продуктов таких реакций составляют низкомолекулярные спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты. Конечными продуктами окисления, определенными экспериментально, являются CO, CO₂ и H₂O.

Оценка энергозатрат на процесс очистки фенола в ДБР показала, что они составляют 1,71 кВт·ч/м³, что примерно в 8,6 раз больше, чем при каталитической очистке (0,2 кВт·ч/м³) и в 2,1 раза выше, чем при термическом сжигании (0,8 кВт·ч/м³).

Библиографический список

1. Мишина А.Л. Использование методологии оценки риска для управления качеством атмосферного воздуха / А.Л. Мишина // *Здоровье населения и среда обитания*. – 2009. № 6. С. 26-29.
2. Габитов Р.Х. Теоретические проблемы охраны атмосферного воздуха / Р.Х. Габитов // *Проблемы в Российском законодательстве*. – 2008. – № 1. – С. 183-184.
3. Суоров А.М. Экоаналитический контроль процесса очистки воздуха от формальдегида в диэлектрическом барьерном разряде / А.М. Суоров, А.Г. Бубнов // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. – 2012. – № 2. – С. 87-94.
4. Бубнов А.Г. Низкотемпературные плазменно-каталитические процессы в защите окружающей среды: дис. ... докт. хим. наук. – Иваново, 2008.

Влияние внешних параметров разряда на рекомбинацию атомов $O(^3P)$ на поверхности алюминия в плазме кислорода

The influence of dc glow discharge parameters on the recombination of $O(^3P)$ atoms on aluminum surface in oxygen plasma

Холодкова Н.В., Холодков И.В.

Kholodkova N.V., Kholodkov I.V.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7*

E-mail: kholodkova@isuct.ru

The electron paramagnetic resonance method is used for investigations of the loss processes oxygen atoms on the aluminum surface in the positive column of a dc glow discharge in oxygen at gas pressures of 50–400 Pa and discharge currents of 5–100 mA.

Введение

Уникальные возможности низкотемпературной плазмы как среды для проведения химических реакций являются основой новых перспективных технологий. Особенно большое внимание уделяется исследованию разряда пониженного давления в химически активных газах (кислород, хлор, хлороводород и их смеси) [1, 2]. Оптимизация технологических режимов невозможна без информации о механизме и кинетике процессов, протекающих не только в объеме плазмы, но и на ограничивающих ее поверхностях.

Удобной мерой скорости гетерогенных процессов и активности исследуемой поверхности является вероятность гетерогенной рекомбинации, определяемая как отношение количества атомов, прореагировавших на поверхности, к общему количеству столкновений атомов с этой поверхностью. Кинетические исследования показывают, что реакции гетерогенной рекомбинации в условиях низкотемпературной плазмы чаще всего имеют первый кинетический порядок и протекают в соответствии с механизмом рекомбинации Или-Ридила.

Исследования гетерогенной рекомбинации атомов, как одного из простейших каталитических процессов, достаточно широко представлены в научных публикациях [3,4]. В то же время следует отметить, что изучение кинетики гетерогенной рекомбинации обычно ограничивается областью послесвечения, что существенно возмозможность практического использования получаемых результатов, так как при этом не учитываются дополнительные активационные процессы, имеющие место при

нахождении материала непосредственно в области плазмы.

В связи с этим целью данного исследования явилось определение влияния внешних параметров плазмы кислорода на величину вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия, помещенного непосредственно в зону плазмы.

Методика эксперимента

Исследования проводились в проточной системе на установке, описанной в работе [5]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Давление в системе изменялось от 50 до 400 Па при токе разряда 5-100 мА. Определение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода (γ) на поверхности алюминия в плазме кислорода было основано на измерении относительной концентрации атомов кислорода методом электронного парамагнитного резонанса согласно методике, подробно описанной в работе [6].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1-3 представлены полученные зависимости вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия от давления. Анализ данных показал, что при малых значениях тока разряда (рис. 1, а) вероятность гетерогенной гибели не зависит от давления и составляет порядка $2 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ во всем исследованном диапазоне. При увеличении тока разряда (рис. 1, б) зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации от давления принимает экстремальный характер.

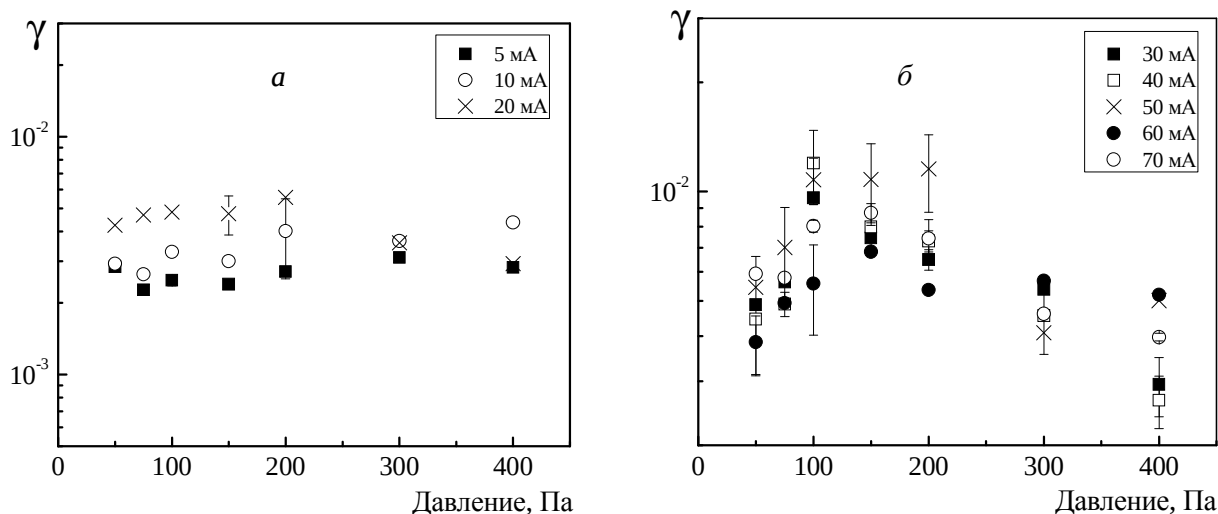


Рис. 1. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе.

При токах разряда от 30 до 70 мА экстремум наблюдается в области давлений от 50 до 100 Па, которой соответствуют значения γ порядка $4 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$.

При дальнейшем увеличении тока разряда до 100 мА (рис. 2), максимум смещается в сторону больших давлений и наблюдается при 150 Па. При давлениях 400 Па влияние тока разряда на величину γ не наблюдается, и вероятность гетерогенной гибели составляет порядка $3 \cdot 10^{-3}$.

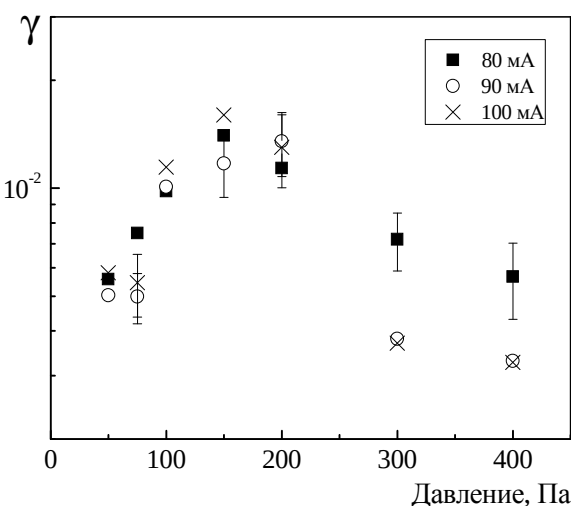


Рис. 2. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме кислорода на поверхности алюминия от давления в системе ($I_p = 80, 90, 100$ мА).

Библиографический список

1. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // *High Temperature*. **2002**, Vol. 40(3), p. 323-330.
2. Кувалдина Е.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2012**, Т. 55(2), С. 59-63.
3. Кислюк М.У. // *Химическая физика*. **1989**, Т. 8(1), С. 59–72.
4. Холодкова Н.В., Холодков И.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2014**, Т. 57(2), С. 3-9.
5. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Abramov A.V. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. **2013**, Vol. 49(2), 107–110.
6. Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Kol'tsov R.M. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. **2008**, Vol. 44(4), p. 293–296.

Температурная зависимость вероятности рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в области положительного столба тлеющего разряда в плазме кислорода

The temperature dependence of the oxygen atoms recombination probability on aluminum surface in positive column glow discharge oxygen plasma

Холодков И.В., Холодкова Н.В., Неустроев А.В.

Kholodkov I.V., Kholodkova N.V., Neustroev A.V.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7*

E-mail: kholodkova@isuct.ru

Investigating of the temperature dependence of the oxygen atoms recombination probability on aluminum in the temperature range 340-530 K we don't observed changing of the heterogenic recombination mechanism. Apparent activation energy for heterogenic recombination process of oxygen atom on the aluminum foil surface was calculated.

Введение

В настоящее время кислородсодержащая плазма широко применяется для модификации поверхности и травления органических и неорганических материалов [1-2]. Одним из важнейших аспектов, определяющих понимание процессов, происходящих в условиях плазмохимического воздействия, является информация о механизмах образования и гибели химически активных частиц, в частности атомов кислорода. Из результатов моделирования низкотемпературной плазмы кислорода постоянного тока [3] следует, что гетерогенные процессы являются одним из основных каналов гибели атомов кислорода. К тому же, вероятность рекомбинации атомов на поверхности различных материалов является одной из необходимых исходных величин для численного моделирования.

Вопросу взаимодействия алюминия как одного из широко применяемых конструкционных материалов с атомами кислорода посвящено достаточно большое количество работ [4]. В тоже время основная часть данных относится к области послесвечения. Следует отметить, что влияние температуры образца алюминия на кинетику гетерогенных процессов в условиях плазмы практически не изучено.

Таким образом, недостаточное количество прямых кинетических измерений требует дальнейших работ, направленных на исследование процесса взаимодействия атомов

кислорода с поверхностью алюминия в условиях плазмы пониженного давления.

Методика эксперимента

Исследования проводились в проточной системе на установке, схема которой представлена на рис. 1. Объектом исследования являлась алюминиевая фольга толщиной 200 мкм. Образец в форме кольца длиной 15 см помещался на стенке реактора непосредственно в зоне плазмы.

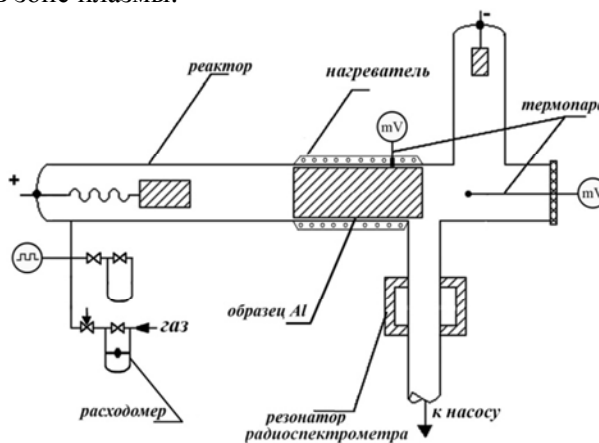


Рис.1. Схема установки.

В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Давление в системе поддерживалось постоянным 200 Па при токе разряда 50 мА.

Кинетические зависимости для атомов кислорода получали при изменении времени контакта (τ) с исследуемой поверхностью за счет

изменения длины разрядной зоны при постоянной скорости потока.

Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов (γ) определялась как

$$\gamma = \frac{2R}{V_T \tau},$$

где R – радиус трубки, V_T – тепловая скорость атомов вблизи поверхности образца.

Результаты и их обсуждение

Температура плавления массивного алюминия составляет 933 К [5]. Ввиду того что вероятность гетерогенной рекомбинации определяли для алюминиевой фольги толщиной 200 мкм, измерения величины γ при температуре выше 530 К не проводились вследствие деформации образца при данных температурах.

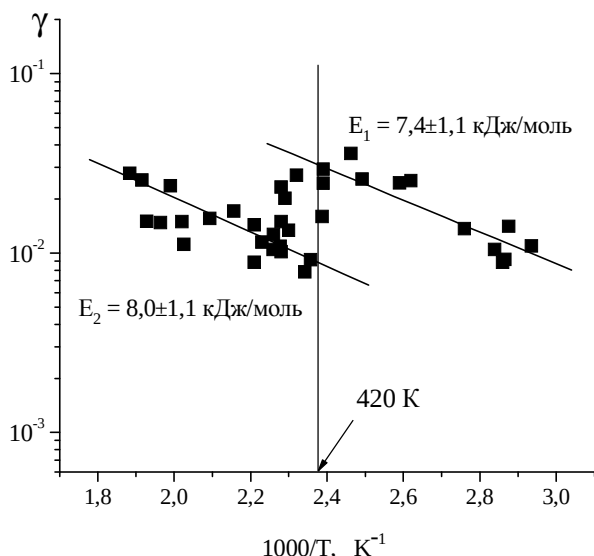


Рис. 2. Температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в плазме O_2 (200 Па) на поверхности алюминия.

На рис. 2 представлена температурная зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия.

Полученные данные невозможно описать единой зависимостью. Наблюдаются два участка с одинаковой энергией активации процесса. Так, в диапазоне температур 340–430 К кажущаяся энергия активации гетерогенной рекомбинации составила $7,4 \pm 1,1$ кДж/моль, а в диапазоне 420–530 К $E_A = 8,0 \pm 1,1$ кДж/моль.

Неизменность энергии активации для обоих участков косвенно свидетельствует о том, что может реализовываться только один механизм гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия.

Известно, что поверхность алюминия в естественных условиях покрывается аморфной

оксидной пленкой толщиной порядка 5–30 нм [6]. При рассмотрении рекомбинационных процессов на поверхности спеченного $\alpha-Al_2O_3$ авторами [7] наблюдался излом на температурной зависимости при более высокой температуре (1400 К), что согласуется с постоянством энергии активации в нашем температурном диапазоне.

Снижение вероятности гетерогенной рекомбинации в области температуры 420 К может быть связано с структурными изменениями на поверхности образца.

Исследования структурных изменений в слое поверхностного оксида при термической окислении пленок алюминия [8] показали, что при низких температурах (<573 К) образуется пленка аморфного оксида предельной толщины, тогда как при высоких температурах (>573 К) исходная аморфная оксидная пленка постепенно превращается в кристаллическую $\gamma-Al_2O_3$.

Таким образом, наблюдаемое поведение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода не может быть связано с фазовым переходом в структуре поверхностного оксида и требует дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Gawish S.M., Saudy M.A., Abo El-Ola S.M., Abou-El-Kheir A. // *The Journal of The Textile Institute*. **2011**, Vol. 102, N. 2. p. 180–188.
2. Kuvaldina E.V. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. **2008**, Vol. 44, N. 2, p. 127–132.
3. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И. // *Теплофизика высоких температур*. **1995**. Т. 32, № 2, С. 185–190.
4. Холодкова Н.В., Холодков И.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2014**, Т. 57(2), С. 3–9.
5. Физические величины: Справочник/А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, **1991**. 1232 с.
6. Schmitz Ch. *Handbook of Aluminium Recycling*. 2006, 470 p.
7. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Boubert P. // *Chemical Physics*. **2007**. V. 340. p. 217–226.
8. Jeurgens L.P.H., Sloof W.G., Tichelaar F.D., Mittemeijer E.J. // *Thin Solid Films*. **418** (2002) p. 89–101.

Исследование процессов очистки воды от хлорорганических соединений в диэлектрическом барьерном разряде

Гущин А.А., Шулык В.Я., Гусев Г.И., Извекова Т.В.*

Gushchin A.A., Shulyk V.Ya., Gusev G.I., Izvekova T.V.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7

E-mail: a_guschin@bk.ru

Processes of water solutions decomposition of chlororganic compounds have been studies in a dielectric barrier discharge (DBD). At the DBD the efficiency of the carbon tetrachloride and 2,4-dichlorophenol destruction has been shown to be the 99 %.

Введение

В настоящее время огромное значение в современном мире имеет проблема доступности и качества пресной питьевой воды.

Реальную угрозу загрязнения поверхностных вод создают опасные в экологическом отношении производства: атомная энергетика, химическая промышленность, теплоэнергетика, сельскохозяйственные площади.

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды, вызванное бурным развитием промышленного производства в целях удовлетворения постоянно растущих потребностей общества, требует разумного взаимодействия человека со всеми её элементами [1].

Одной из причин, связанных с низким качеством питьевой воды, и как следствие, влиянием на здоровье человека, является присутствие в воде хлорированных органических соединений (ХОС), поступление которых обусловлено как производственной деятельностью человека, так и непосредственно с одним из наиболее распространённых методов водоподготовки – хлорированием.

Среди многих направлений решения экологических проблем значительный интерес со стороны ученых проявляется к методам химии высоких энергий (ХВЭ), таким как радиационные, фотохимические и плазмо-химические. Методы ХВЭ характеризуются высокой эффективностью обезвреживания обрабатываемых соединений (не ниже 98-99 %) [2]. Их можно применять как индивидуально, так и в сочетании с традиционными методами подавления воздействий на ОС. Одним из таких методов является использование неравновесной газоразрядной плазмы барьерного разряда.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования были выбраны тетрахлорметан и 2,4 – дихлорфенол (2,4-ДХФ), являющиеся высокотоксичными соединениями, а также присутствующие в сточных водах фармакологических предприятий и химических производств.

Подробное описание схемы экспериментальной установки, реализующей диэлектрический барьерный разряд представлена в [3].

Концентрация хлорорганических соединений до и после обработки определялась газохроматографическим методом (хроматограф «Биолют»).

Измерение массовой концентрации формальдегида (одного из возможных промежуточных продуктов деструкции исходных соединений) в воде основан на реакции образования люминесцирующего соединения с 1,3-циклогександионом в присутствии ионов аммония. Одноосновные карбоновые кислоты, контролировались по оптической плотности в максимуме поглощения окрашенных растворов, получаемых в результате реакции с м-ванадатом аммония. Определение диоксида углерода (в пересчете на бикарбонат-ионы) основано на взаимодействии гидрокарбонатных и карбонатных ионов с сильной кислотой с образованием угольной кислоты, которая распадается на CO_2 и H_2O . Количество кислоты, необходимое для определения бикарбонат-ионов, находили потенциометрически. Содержание свободного остаточного хлора и хлорид-ионов в воде определялось титрованием. Определение хлора в газовой фазе определялось фотометрически.

Известно, что деструктивные методы очистки воды являются наиболее эффективными

с точки зрения удаления присутствующих в ней загрязняющих веществ, однако зачастую характеризуются высокими относительными энергетическими затратами. Поэтому изучение физико-химических закономерностей, протекающих в плазме барьерного разряда позволит определить оптимальные параметры с точки зрения эколого-экономической эффективности.

Повсеместно используемые в процессах подготовки питьевой воды методы хлорирования позволяют эффективно снижать содержание органических соединений в воде и обеззараживать ее, однако приводят к появлению ХОС, которые даже при незначительном содержании вызывают неблагоприятные эффекты у потребителей воды. Образование канцерогенных органических соединений при обеззараживании воды хлором является главной причиной поиска и внедрения альтернативных методов водоподготовки.

Получившие в последнее время методы химии высоких энергий, в частности, диэлектрический барьерный разряд, имеет ряд преимуществ по отношению к хлорированию, основное из которых, глубокое окисление органических соединений и, как следствие, значительное снижение хлорорганических соединений.

Очевидно, что эффективность разложения, как тетрахлорметана, так и 2,4-ДХФ должна зависеть от начальной концентрации того или иного соединения в растворе, что и подтверждают экспериментальные данные. Отметим, что наибольший эффект снижения эффективности разложения при увеличении концентрации в растворе более чем в 300 раз наблюдается для 2,4-ДХФ (с 99,9 до 60 %).

Эффективность деструкции исследуемых соединений при различных временах контакта с зоной плазмы областями приведена на рис. 1-а, б. Следует отметить, что при максимальных временах контакта степени превращения всех соединений близки и составляют от 85 до 99,9 %, как для тетрахлорметана, так и для 2,4-ДХФ. Полученные данные свидетельствуют о том, что все исследованные соединения в экспериментальных условиях окисляются достаточно быстро.

Было установлено, что при времени контакта 1,0 с содержание тетрахлорметана в модельном растворе уменьшилось в 15 раз, а при 3,6 с – в 56 раз. При деструкции 2,4-ДХФ максимальный рост степени превращения наблюдался в диапазоне времен контакта от 0,9 с до 1,1 с. Эффективность очистки в ходе проведения экспериментов достигала 99,9 %.

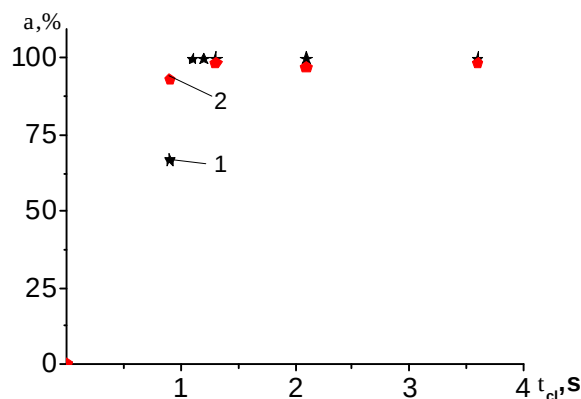
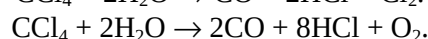
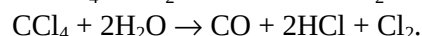
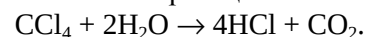


Рис. 1. Эффективность деструкции тетрахлорметана (1) и 2,4-ДХФ (2) в ДБР.

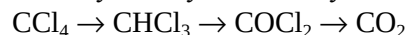
По полученным кинетическим данным были определены константы скоростей процессов деструкции, которые составили $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ для тетрахлорметана и 2,4-ДХФ соответственно. Полученная при аналогичных экспериментах константа скорости деструкции фенола в ДБР составила $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ [2], что подтверждает высокую эффективность исследуемого метода (при озонировании константа деструкции фенола составляет $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [5]).

При увеличении мощности разряда степень разложения увеличивается. Что и следовало ожидать, так как с увеличением мощности, подводимой к разрядной зоне, возрастает и концентрация активных частиц как в газовой фазе, так и в растворе.

Полное окисление CCl_4 может протекать по следующим химическим реакциям:

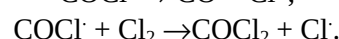
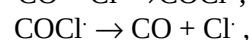
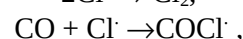
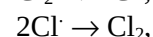
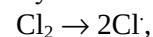


Образование продуктов глубокого окисления и выделение свободного хлора позволяет считать, что окисление CCl_4 может протекать по следующему механизму:



Т.е. возможно образование фосгена в качестве промежуточного продукта окисления CCl_4 .

Фосген также может образовываться не только при деструкции CCl_4 , но и по следующему механизму:



Для определения отсутствия фосгена после обработки модельных растворов осуществлялся контроль содержания соединений хлора в жидкой и газовой фазе на выходе из реактора.

Концентрация хлорид-ионов и активного хлора в воде после обработки была ниже предела обнаружения.

Расчет материального баланса по хлору на основании полученных данных об эффективности деструкции CCl_4 при соответствующих условиях и результатах измерений содержания активного хлора в очищенной воде, хлорид-ионов в очищенной воде и хлора в газо-воздушной смеси, отходящей от реактора показал, что масса хлора, образующегося при деструкции тетрахлорметана полностью удаляется с газо-воздушной смесью из реактора барьерного разряда.

Таким образом, можно сделать предположение, что при деструкции CCl_4 в ДБР не происходит образование фосгена, а хлор из тетрахлорметана переходит в газообразный хлор.

В воде, прошедшей очистку от CCl_4 ни карбоновые кислоты, ни формальдегид не были обнаружены. Однако, при деструкции 2,4-ДХФ приведенные вещества были выявлены.

Полученные данные, позволяют сделать вывод, что карбоновые кислоты и формальдегид являются промежуточными продуктами деструкции 2,4-ДХФ и при дальнейшей обработке разлагаются до более простых соединений, в том числе до CO_2 .

Был проведен расчет удельных затрат электроэнергии на проведение процесса. При оптимальных условиях проведения процесса удельные затраты составляют $3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$, что обусловлено потребляемой мощностью для деструкции CCl_4 . Деструкция 2,4-ДХФ протекает эффективно при более низких напряжениях на электродах реактора при затратах величиной $1,3 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ степень очистки водных растворов поллютанта в широком диапазоне концентраций является эффективной. Таким образом метод является экономически конкурентоспособным.

Библиографический список

1. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов. - Л.: Недра, 1983.- 263 с.
2. Кувыкин Н.А., Плазменная деструкция фенола в растворах, моделирующих природные и сточные воды. Дис. к.х.н.: 11.00.11. Иваново: ИГХТУ, 2000 г.
3. Kralik P, Kusic H, Koprivanac N, Bozic A L. Degradation of chlorinated hydrocarbons by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: The application of experimental design and kinetic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(2): 154–166.
4. Gushchin A.A., Shulyk V.Ya., Grinevich V.I., Izvekova T.V. Study of destruction processes of synthetic surface-active substances (surfactants) in barrier discharge. *Chemistry journal of Moldova. General, Industrial and Ekological Chemistry. Chisinau, Republic of Moldova*, volume 7 (№ 1), С. 78-82. 2012 г.
5. Оценка возможности применения диэлектрического барьерного разряда в качестве метода подготовки воды питьевого качества / В. И. Гриневич, А. А. Гуцин, И. В. Можжухин // *Питьевая вода*. - 2010. - N 6. - С. 11-14

Деструкция красителя активного фиолетового 4К под действием разряда, инициируемого в объеме раствора электролита

Degradation of active violet 4K dye by underwater electrical discharges

Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В.

Kuzmicheva L.A., Titova Yu.V.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: lak@isc-ras.ru*

Destruction of 4K active violet dye under the action of underwater contact discharge was under study. Aqueous solutions of Na_2SO_4 , HNO_3 and NaOH were used as media for discharge excitation. Maximal destruction degrees were obtained in acid medium. Possible pathways of destruction process are discussed.

Введение

Сточные воды текстильного производства, содержащие в своем составе красители, поверхностно-активные вещества, щелочи и кислоты можно справедливо отнести к категории опасных для окружающей среды. Технологии очистки сточных вод, в основе которых лежит использование различных окислителей, в настоящее время находят широкое применение. В связи с этим использование плазменно-растворных систем с газовыми разрядами атмосферного давления различных типов для разложения органических соединений и, в частности, красителей представляется весьма перспективным. Разрушение органического соединения может протекать как под действием активных агентов плазмы (заряженных частиц, квантов УФ излучения и радикалов), так и в результате реакций с радикалами $\text{OH}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$ и пероксидом водорода, которые образуются в жидкой фазе под действием разряда.

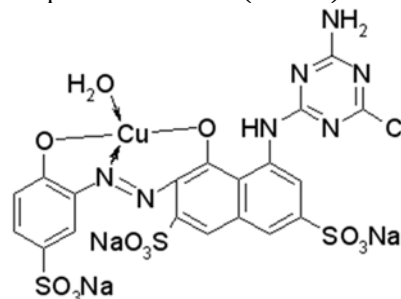
Целью данной работы являлось изучение кинетики накопления пероксида водорода и обесцвечивания раствора красителя активного фиолетового 4К под действием контактного разряда, инициируемого в объеме электролита.

Методика эксперимента

Электрическая схема и внешний вид установки для зажигания разряда подробно рассмотрены в [1]. Зона неравновесной плазмы образуется у торцов графитовых электродов, заключенных в вертикально расположенные в растворе стеклянные трубки. При прохождении тока у торцов электродов в результате

электролиза образуется парогазовый пузырь, полностью или частично перекрывающий проводящую область, что приводит к электрическому пробое. Эксперименты показали, что характер горения разряда, падение напряжения на разрядной ячейке и величина тока в значительной мере зависят не только от внешней эдс, но и от состава и температуры раствора, расстояния от торца электрода до среза трубки. Разряд наиболее устойчив, если расстояние между торцом электрода и концом трубки составляет 2-4 мм, а температура раствора 50 – 90 °С. В этих условиях разряд приобретает квазипериодический характер, и время активной фазы возрастает. Физические свойства и некоторые химические эффекты данного типа газового разряда приведены в [2]

Разряд возбуждали в стеклянном реакторе объемом 500 мл в 0.01М растворах NaCl , Na_2SO_4 , HNO_3 , NaOH . Электроды диаметром 6 мм изготовлены из графита, внутренний диаметр стеклянных трубок составлял 8 мм, расстояние от среза трубки до торца электрода составляло 3-12 мм. Ток зажигания разряда варьировался от 600 до 1200 мА. Исследовалась деструкция красителя активного фиолетового 4К (АФ4К):



Начальная концентрация красителя составляла 0.1 г/л.

Изменение концентрации красителя определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны 550 нм при помощи спектрофотометров Spekol 11 и UV-Vis Agilent 8453.

Накопление пероксида водорода в растворе исследовали спектрофотометрическим методом на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453 (λ 254 нм), pH раствора контролировали при помощи pH метра «Аквилон И500».

Результаты и их обсуждение

Концентрация пероксида водорода в плазменно-растворной системе может служить мерой содержания в ней первичных активных частиц, генерируемых при горении разряда. Деструкция органического соединения в растворе происходит при взаимодействии с этими активными частицами. Изменяя условия эксперимента, оказывающие влияние на накопление H_2O_2 можно подобрать условия обработки, при которой деструкция модельного органического соединения будет максимальной.

Влияние природы электролита на накопление H_2O_2 под действием торцевого разряда в 0.01 М растворах NaCl, Na_2SO_4 , HNO_3 , NaOH при начальном токе разряда 1 А показано на рис. 1. Установлено, что максимальное накопление H_2O_2 под действием разряда (15 мин) достигается в растворе хлорида натрия 2.2×10^{-4} моль/л. В растворах азотной кислоты и сульфата натрия содержание пероксида водорода в растворе составляет 1.5×10^{-4} моль/л и 1×10^{-4} моль/л соответственно. Накопление H_2O_2 в растворе гидроксида натрия минимально и составляет $< 5 \times 10^{-5}$ моль/л.

В HNO_3 (0.01М) достигается максимальная деструкция красителя (91% за 90 минут плазмохимической обработки), в растворах NaCl, Na_2SO_4 и NaOH указанный показатель составляет 86%, 72% и 67% соответственно.

По начальным участкам кинетических кривых были сделаны оценки начальных скоростей генерации пероксида водорода (R_0 H_2O_2) и деструкции красителя (R_0 АФ4К), а также эффективной константы скорости разрушения активного фиолетового 4К ($k_{эфф}$) в различных средах. Результаты представлены в таблице.

На рис. 2. показана кинетика накопления H_2O_2 и деструкция красителя активного фиолетового 4К в растворе при различных токах разряда. При увеличении тока от 800 до 1200 мА начальная скорость генерации H_2O_2 ,

увеличивалась от 1.2×10^{-7} до 3.8×10^{-7} моль $л^{-1}c^{-1}$. При этом начальная скорость деструкции органического соединения так же увеличивалась от 4.7×10^{-9} до 1.32×10^{-8} моль $л^{-1}c^{-1}$.

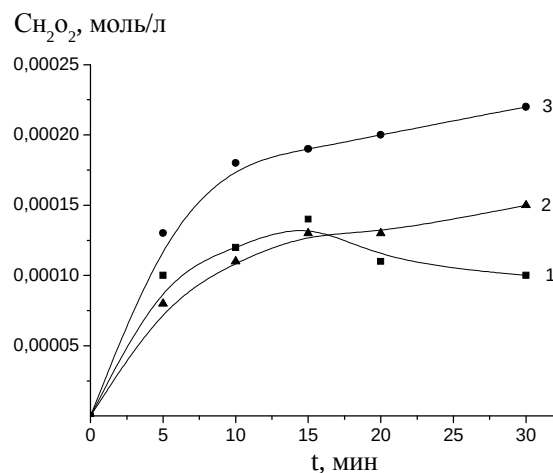


Рис. 1. Накопление пероксида водорода под действием разряда в растворах различных электролитов: 1 – Na_2SO_4 , 2 – HNO_3 , 3 – NaCl.

Таблица. Кинетические характеристики накопления H_2O_2 и деструкции красителя под действием торцевого разряда.

Электролит	Na_2SO_4	NaCl	HNO_3
R_0 (H_2O_2), моль $л^{-1} c^{-1}$	$3.33 \cdot 10^{-7}$	$4.33 \cdot 10^{-7}$	$2.66 \cdot 10^{-7}$
R_0 (АФ4К), моль $л^{-1} c^{-1}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-8}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$
$k_{эфф}$, c^{-1}	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Этанол ($c = 1 \times 10^{-3}$ - 0.1 моль/л) добавляли в качестве ловушки гидроксил-радикалов [3] в раствор и исследовали кинетику разложения органического соединения. Показано, что добавки C_2H_5OH уменьшали степень деструкции красителя от 91% (при отсутствии ловушек) до 39% (при $c = 0.1$ моль/л) за 60 минут обработки торцевым разрядом (рис. 3).

Добавка пероксида водорода (концентрацией до 5×10^{-2} моль/л) к раствору красителя при последующем воздействии «торцевого» разряда не оказывает влияния на скорость его деструкции.

Анализ электронных спектров поглощения (рис 4) показал, что полоса с максимумом на длине волны 550 нм соответствует поглощению хромофорной группы -N=N-, полоса с максимумом 280 нм – сопряженным π -связям -C=C- в ароматическом кольце, а полоса 227 нм, возможно, связана с наличием триазин-иона в структуре красителя [4].

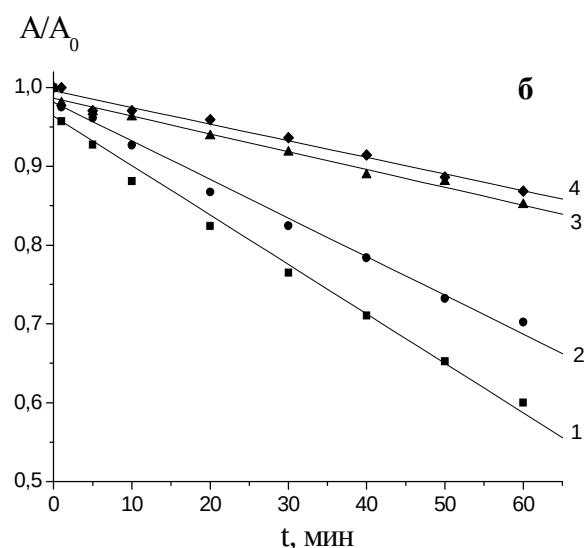
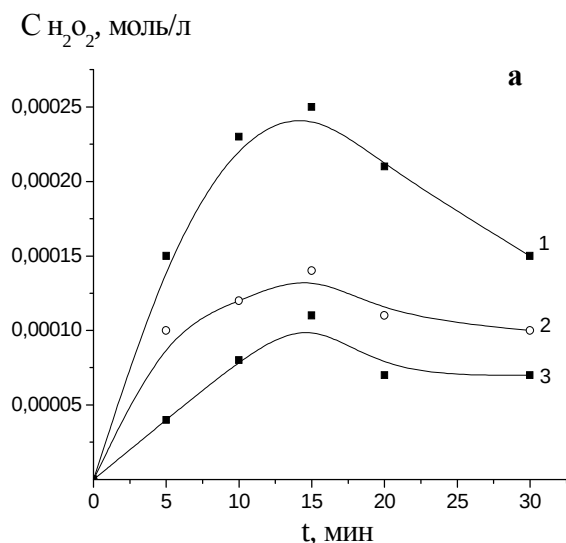


Рис. 2. Кинетика накопления H_2O_2 (а) и деструкции красителя активного фиолетового 4К (б) при различных начальных токах разряда: 1 – 1200 мА, 2 – 1000 мА, 3 – 800 мА, 4 – 600 мА.

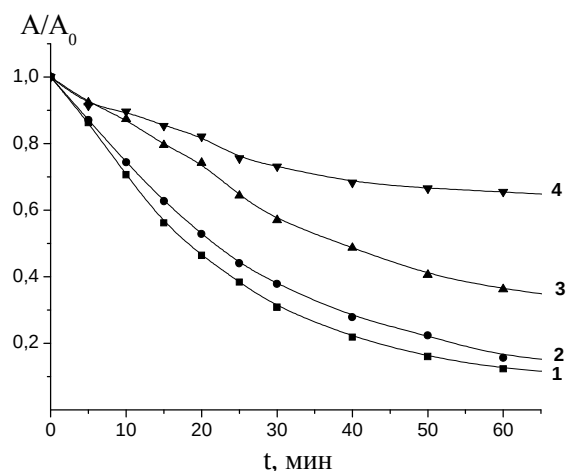


Рис. 3. Кинетические зависимости деструкции красителя активного фиолетового 4К от концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 1 – без $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 2 – 0.001М, (500 мл, 1 А, 0.01М Na_2SO_4).

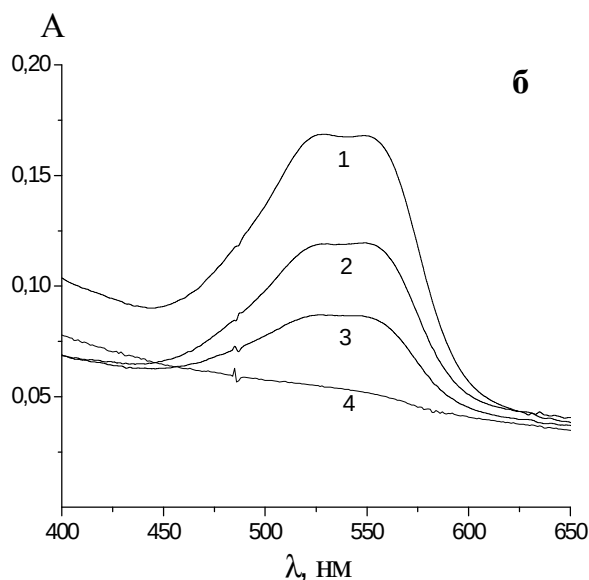
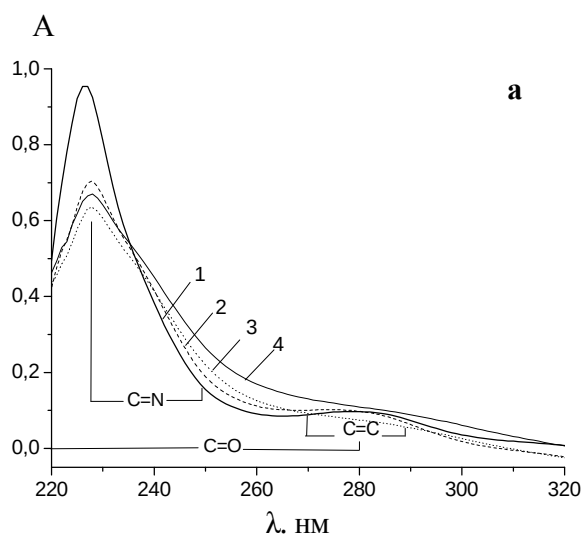


Рис. 4. Изменение оптической плотности раствора красителя активного фиолетового 4К в УФ- и видимой областях спектра под действием разряда: 1 – исходный раствор, 2 – 5 мин, 3 – 10 мин, 4 – 30 мин. Условия эксперимента: 0.01 М HNO_3 , 500 мл, 1000мА.

Изменения электронных спектров поглощения раствора красителя при действии разряда можно предположить, что деструкция проходит в несколько этапов:

- 1 - разрыв азо-связей, о чем свидетельствует уменьшение оптической плотности в области поглощения хромофорной группы (550 нм);
- 2 - присоединение активных частиц, таких как $\text{OH}^\cdot$, к ароматическому кольцу с дальнейшим его раскрытием, о чем свидетельствует исчезновение максимума в области 280 нм;
- 3 - деструкция триазин-иона (уменьшение оптической плотности в области 227 нм);
- 4 - образование промежуточных продуктов деструкции – альдегидов и кетонов, что

подтверждается увеличением оптической плотности раствора в области 230 – 280 нм.

Хромато-масс-спектральный анализ [5] показал отсутствие в обработанном разрядом растворе ароматических соединений. Качественным химическим анализом установлено наличие сульфат-ионов, щавелевой и одноосновных карбоновых кислот [6]. В работе [7] методом хромато-масс-спектрометрии показано, что промежуточными продуктами воздействия разряда на растворы красителей могут являться спирты (как первичные, так и вторичные), альдегиды, ацетофенон, фенол, гидрохинон и другие кислородсодержащие соединения.

Библиографический список

1. *Titova Y.V.* Application of underwater discharge for modification of cellulose materials / *Titova Y.V., Maximov A.I., Stokozenko V.G.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2010. Т. 38. № 4 PART 4. С. 933-936
2. *Титова Ю.В.*, Модифицирование лубяных волокон под действием разряда атмосферного давления в объеме электролита / *Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Неманова Ю.В., Максимов А.И.* // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 5. С. 412.
3. *Поляков О.В.* Исследование строения первичной реакционной зоны раствора в условиях воздействия анодных микроразрядов / *Поляков О.В., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф.* // Химия в интересах устойчивого развития, № 9, 2001, С. 749-757
4. Итоги науки и техники. Серия органическая химия, 1,2,4 – триазины, т 22, под ред. Швехгеймера Г.А., М., ВИНТИ, 1990, с. 3-267
5. *Khlyustova A.V.* The electrical discharge action on the wastewater for cleaning / *Khlyustova A.V., Maximov A.I., Subbotkina I.N.* // High Temperature Material Processes. 2010. V. 14. №1-2. P. 185-191
6. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., Химия, 1984, 448с.
7. *Monica Magureanu* Degradation of organic dyes in water by electrical discharges/ *Monica Magureanu, Nicolae Bogdan Mandache, Vasile I. Parvulescu* // Plasma Chem Plasma Process (2007) 27:589–598

Экспериментальное исследование и молекулярно-динамическое моделирование переноса компонентов электролитного катода в плазму тлеющего разряда

Experimental Study and Molecular Dynamics Simulation of the Transfer of Liquid-Cathode Components to the Glow Discharge Plasma

Сироткин Н.А., Титов В.А.

Sirotkin N.A., Titov V.A.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: tva@isc-ras.ru*

Ion sputtering of sodium chloride solution was simulated by classical molecular dynamics method. Transport processes in glow discharge - electrolyte cathode system and their effect on plasma physical properties were experimentally studied.

Введение

Газовые разряды атмосферного давления с жидкими электролитными электродами представляют интерес как источники активных частиц для разнообразных плазмохимических приложений. Тлеющий разряд постоянного тока с электролитным катодом – простейший вариант комбинирования плазмы атмосферного давления с растворами [1]. В таком разряде неизбежно распыление жидкого катода с переносом компонентов раствора в плазму [2, 3]. В качестве меры эффективности этого процесса используют коэффициент переноса – величину, аналогичную коэффициенту катодного распыления и представляющую собой число частиц, переносимых из раствора в газовую фазу в расчете на один попадающий на поверхность раствора ион. Наряду с экспериментальными исследованиями полезную информацию о процессах ионного распыления жидких сред можно получить с использованием численного моделирования, в частности, методами молекулярной динамики. Так, в работе [4] проведено исследование распыления молекул воды из жидкой фазы под действием одного падающего иона с начальной энергией 50 – 500 эВ. В результате показано, что значение коэффициента переноса молекул воды в газовую фазу составляет от 100 до 500 молекул/ион, что согласуется с данными экспериментов, представленными в работе [2].

Цель настоящей работы – экспериментально и методом молекулярной динамики исследовать

процессы переноса компонентов раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки жидкого катода.

Методики эксперимента и расчета

Молекулярно-динамическое моделирование выполнено с использованием программного пакета Gromacs 4.5.4 в полноатомном силовом поле OPLS-AA. Ячейка с периодическими граничными условиями содержала 8112 молекул воды (SPC/E модель), 80 ионов Na^+ и 80 ионов Cl^- , что соответствует концентрации раствора хлорида натрия $\approx 0,5$ моль/л. Размеры ячейки $4,9596 \times 4,9596 \times 9,9192$ нм соответствовали плотности раствора $1026,8 \text{ кг/м}^3$ при $T=298 \text{ К}$. Над ячейкой располагался слой вакуума толщиной 80,0808 нм. Уравновешивание системы проводили в NVT-ансамбле на протяжении 500 пс с шагом по времени 1 фс. В качестве бомбардирующего иона был выбран ион с атомной массой 23 и зарядом +1. Моделировали процессы при падении на поверхность разного числа ионов: 1, 5, 8, 9, 13 и 20 с энергиями от 60 до 500 эВ. Моделирование проводили в NVE-ансамбле с использованием алгоритмов, представленных в работе [5]. Длины связей в молекулах были ограничены с помощью алгоритма LINCS. Для оценки погрешности проводили по 5 расчетов для каждой системы.

Экспериментально исследовали процессы переноса в разрядах с электролитными катодами, в качестве которых использовали растворы NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 с

концентрациями 0,01-0,5 моль/л. Ток разряда составлял 10-70 мА, время экспериментов – 20 - 60 мин в зависимости от скорости распыления жидкого катода и накопления конденсата в ловушке. Установка и детали экспериментов описаны в [2, 3]. Концентрацию катионов и анионов в конденсате определяли с использованием химических методов анализа и атомно-адсорбционной спектроскопии. По результатам измерений напряжения горения разряда в зависимости от межэлектродного расстояния находили напряженность поля в плазме и катодное падение потенциала. Характерные размеры разряда определяли по фотографиям, сделанным цифровой фотокамерой.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что перенос нелетучего растворенного вещества при ионной бомбардировке жидкого катода происходит с нарушением стехиометрии. Для катионов металлов существуют пороговые значения тока разряда и концентрации раствора-катода, которые отвечают появлению линий атомов металлов в спектрах излучения разряда и накоплению соответствующих катионов в конденсате. Оказалось, что пороговые значения тока уменьшаются с ростом концентрации раствора-катода (рис. 1). Кроме того, согласно экспериментальным данным, значения тока разряда, при котором катионы начинают обнаруживаться в конденсате, зависят от атомной массы металла.

Экспериментальные данные позволяют говорить о наличии корреляции между свойствами ионов металлов в растворе, пороговым током и концентрацией появления излучения соответствующего металла в зоне плазмы (катиона металла в конденсате): увеличение массы катиона приводит к возрастанию пороговых характеристик. Это соответствует изменению чисел гидратации соответствующих ионов в водном растворе [6].

1. Полученные коэффициенты переноса для катионов растворенной соли представлены на рис. 2. С ростом мощности, рассеиваемой в катодной области разряда, коэффициент переноса катионов возрастает.

2. Для достаточно широкого диапазона концентраций растворов наблюдается корреляция между коэффициентом переноса

растворенного вещества и его мольной долей в растворе (рис. 3).

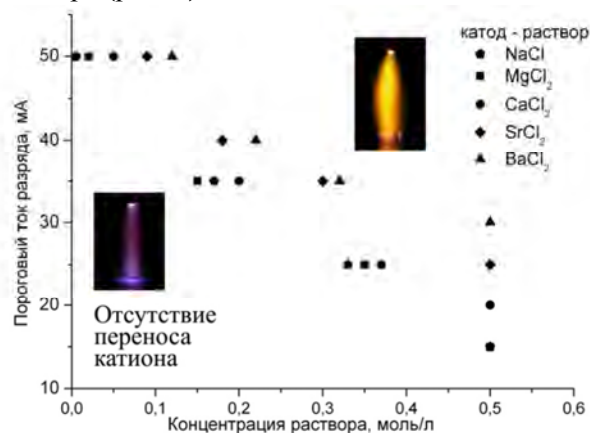


Рис. 1. Связь между концентрацией раствора-катода и пороговым током появления линий излучения металлов в плазме

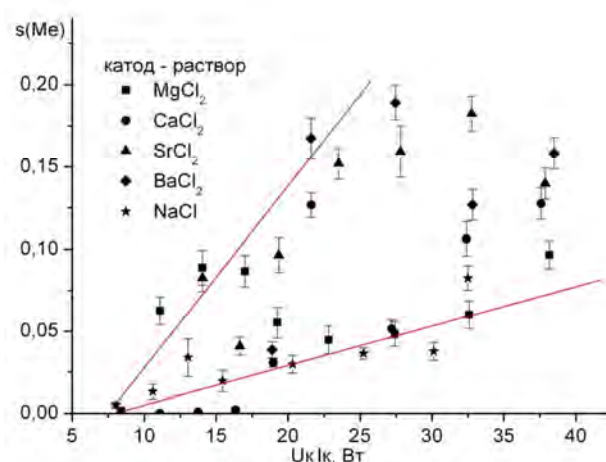


Рис. 2 Зависимость коэффициента переноса компонентов растворенного вещества от мощности, рассеиваемой в катодной области разряда.

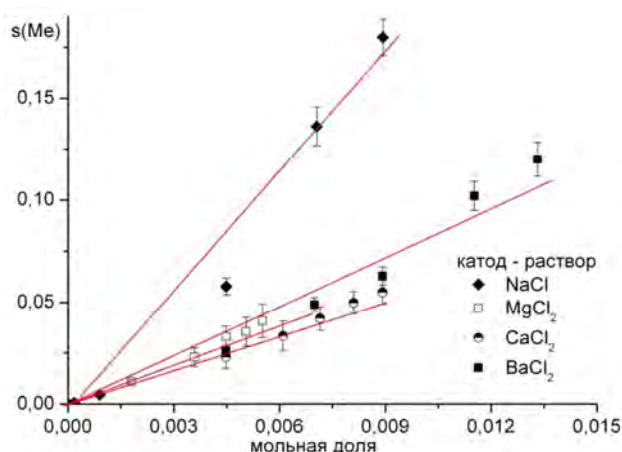


Рис. 3 Зависимость коэффициента переноса растворенного вещества от его мольной доли в растворе.

Экстраполяцией зависимостей потенциала в столбе разряда от длины зоны плазмы к нулевому межэлектродному расстоянию найдены значения катодного падения потенциала (рис. 4), величина которого, в разряде с электролитным катодом значительно выше значений нормального катодного падения в тлеющем разряде с металлическими катодами. Кроме того, на величину катодного падения оказывает влияние потенциал ионизации атома металла, раствор соли которого играет роль катода. Так, при использовании растворов хлоридов натрия и калия наблюдаются более низкие значения катодного падения по сравнению с разрядами, где в качестве катодов использовали дистиллированную воду или растворы хлоридов щелочноземельных металлов. Во всех случаях с ростом тока величина катодного падения уменьшается.

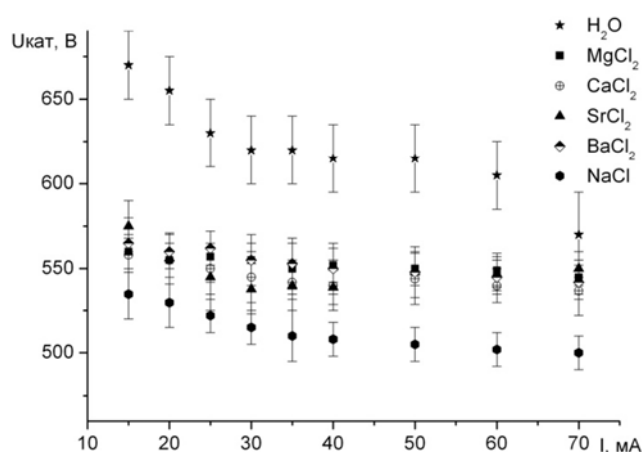


Рис. 4. Катодное падение потенциала в тлеющем разряде с электролитными катодами

Напряженность поля в плазме составляет 0,5 – 1,2 кВ/см, рост тока разряда вызывает к уменьшению напряженности поля. Напряженность поля в разряде с катодом из воды выше, чем с катодами из растворов солей. Вероятно, это связано с влиянием на баланс зарядов легко ионизируемых атомов металлов, попадающих в газовую фазу вследствие распыления жидкого катода. Для катодов – растворов MgCl₂ и NaCl плотность тока в катодной области практически не изменяется с увеличением тока разряда, тогда как для растворов хлоридов кальция, стронция и бария наблюдается скачкообразное изменение плотности тока в катодной области при

пороговом токе появления атомов металлов в плазме.

Согласно результатам молекулярно-динамического моделирования под действием падающих ионов происходит распыление как растворителя (воды), так и растворенного вещества. Моделирование показывает, что молекулы воды, распыляемые одним падающим ионом с энергией 250 эВ, существуют в газовой фазе преимущественно в виде мономеров, но при распылении ионами с начальной энергией 500 эВ в газовой фазе наблюдаются димеры, тримеры и более крупные кластеры. При бомбардировке раствора одним ионом переход в газовую фазу растворенного вещества (катионов натрия и анионов хлора) не наблюдается, однако при одновременном падении на поверхность 8 ионов происходит перенос в газовую фазу двух катионов натрия и двух анионов хлора в виде ионных пар в составе водного кластера. Увеличение числа падающих ионов до 9 увеличивает число распыленных частиц до трех катионов натрия и трех анионов хлора, а при 20 падающих ионах – до 7 катионов и 7 анионов. При распылении раствора 13-ю падающими ионами наблюдается перенос растворенного вещества в газовую фазу не только в виде ионных пар в составе водных кластеров, но и в виде одиночных гидратированных катионов и анионов. При бомбардировке поверхности 20 падающими ионами с энергией 60 эВ до 30% ионов распыляется отдельно в гидратированном состоянии (рис. 5).

На основании результатов, полученных методом молекулярной динамики, были сделаны оценки коэффициентов переноса натрия и хлора. Расчетные коэффициенты переноса в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице. Видно, что величина рассчитанного коэффициента переноса для анионов Cl⁻ близка к экспериментальному значению, тогда как рассчитанный коэффициент переноса катионов Na⁺ выше экспериментального на порядок величины. Это различие, вероятнее всего, объясняется наличием сильного электрического поля у поверхности катода, которое препятствует попаданию выбиваемых ионов натрия в зону плазмы. Возможно, с этим же связано и нарушение стехиометрии при переносе компонентов растворенного вещества.

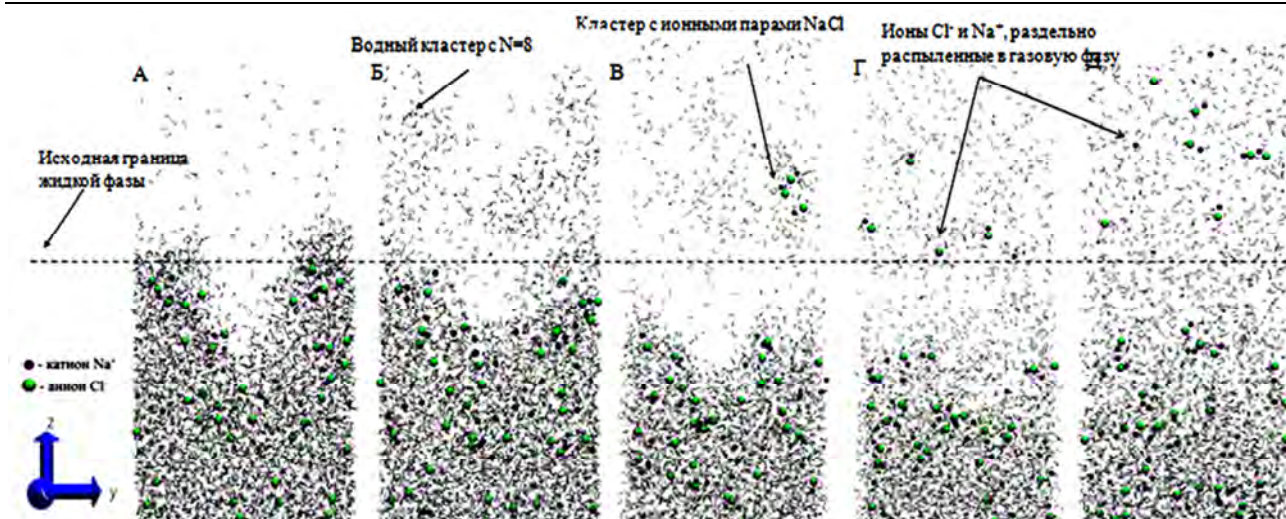


Рис. 5 Результаты молекулярно-динамического моделирования: состояние ячейки после распыления А) одним, Б) пятью, В) девятью, Г) тринадцатью Д) двадцатью падающими ионами.

Таблица. Коэффициенты переноса растворенного вещества, полученные методом молекулярной динамики, в сравнении с результатами экспериментов

Ион	Расчет методом молекулярной динамики				Эксперимент $C(\text{NaCl}) = 0.5$ моль/л, катодное падение $U=495\pm 10$ В		
	8 ионов ($E_{\text{ион}}=300$ эВ)	9 ионов	13 ионов ($E_{\text{ион}}=200$ эВ)	20 ионов ($E_{\text{ион}}=60$ эВ)	$i=30$ мА	$i=40$ мА	$i=50$ мА
Na^+	0,250	0,333	0,307	0,350	$0,019\pm 0,005$	$0,029\pm 0,009$	$0,036\pm 0,012$
Cl^-	0,250	0,333	0,307	0,350	$0,258\pm 0,025$	$0,334\pm 0,025$	$0,395\pm 0,035$

Таким образом, результаты моделирования методом молекулярной динамики позволяют утверждать, что распыление раствора-катода под действием ионной бомбардировки может приводить к переносу в газовую фазу ионов растворенного вещества не только в виде сольватированных катионов и анионов, но и в виде ионных пар в составе водных кластеров.

Библиографический список

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, **2004**.
2. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Электронная обработка материалов. **2003**. №1. с.44
3. Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Maximov A.I. High Energy Chem., v. 44, **2010**, pp. 75-77
4. Никифоров А.Ю. Химия высоких энергий. **2008**. т. 42, №3, с.1-5.
5. Domingues, H., Berkowitz, M.L., J. Phys. Chem., B, **2000**, vol. 104, p. 5302.
6. Zhong-Zhi Yang and Xin Li J. Chem. Phys. 123, 094507 **2005**.

О влиянии состава смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ на параметры плазмы и кинетику плазменной полимеризации в условиях тлеющего разряда постоянного тока

On the effect of $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ mixture composition on both plasma parameters and plasma polymerization kinetics under the condition of dc glow discharge

Баринов С.М., Ефремов А.М., Кучумов А.А.

Barinov S.M., Efremov A.M., Kuchumov A.A.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7

E-mail: serg_barinov@mail.ru

The effects of CH_4/Ar mixing ratio on plasma parameters, steady-state densities of neutral and charged species as well as on polymer film growth rates were investigated using a combination of experimental and modeling methods. On this base, some possible polymerization mechanisms were discussed.

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма смесей метана с инертными и молекулярными газами имеет широкий спектр применения в различных областях современной наукоемкой технологии. В частности, плазменные системы $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ и $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ используются при производстве изделий интегральной микро- и нано-электроники для «сухого» структурирования поверхности ряда полупроводников, металлов и их оксидов [1]. Кроме этого, смеси CH_4 с двуокисью углерода, водородом, азотом и аммиаком используются для плазмохимического осаждения поли- и монокристаллических алмазоподобных углеродных пленок, углеродных нанотрубок и нановолокон [2].

Реализация всех упомянутых технологий требует понимания взаимосвязей внешних (задаваемых) параметров плазмы и ее внутренних электрофизических характеристик, формирующих стационарные концентрации заряженных и нейтральных частиц. Большинство предшествующих исследований плазмы смесей $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ (например, [3-6]) касаются смесей фиксированного (либо варьируемого в узких пределах) начального состава, при этом вопросы влияния именно начального состава смеси на электрофизические параметры плазмы и концентрации активных частиц при постоянных внешних параметрах разряда не получили должного внимания. Это обуславливает необходимость дополнительных исследований физико-химических свойств плазмы в смесях метана с аргоном.

Экспериментальная часть

Плазма тлеющего разряда постоянного тока возбуждалась в стеклянном цилиндрическом ($r = 1.3$ см, $l = 54$ см) проточном реакторе. В качестве источника CH_4 использовался природный метан. Варьируемыми параметрами разряда служили ток ($i = 30-50$ мА) и общее давление ($p = 40-200$ Па). Расход газа (q) поддерживался постоянным на уровне 0.01 см³/с (при нормальных условиях). Начальный состав смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ задавался парциальными давлениями компонентов p_i . Мольные доли компонентов исходной смеси определялись как $y = p_i/p$. Напряженность электрического поля (E) в зоне положительного столба на оси разряда измерялась методом зондов Лангмюра. Температура газа (T) определялась спектральным методом по неразрешенной вращательной структуре полосы N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, 0-2).

Пленки осаждались на подложки, помещаемые в зону положительного столба разряда. Конструкция установки предусматривала возможность стабилизации температуры подложек в диапазоне $T = 40-400$ °С. Скорость осаждения R_D определялась по изменению массы подложки Δm , измеряемому методом кварцевого резонатора. Измерение толщины пленок h производилось с помощью интерферометра МИИ-4М.

Моделирование плазмы

Моделирование плазмы базировалось на совместном решении стационарного кинетического уравнения Больцмана (без учета электрон-электронных соударений и ударов

второго рода), уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц, а также уравнения электропроводности плазмы с учетом условия квазинейтральности [7]. Решение уравнения Больцмана проводилось в двухкомпонентном (только CH_4 и Ar) приближении по нейтральным невозбужденным частицам. Допустимость однокомпонентного подхода к плазме чистого метана обусловлена низкими степенями диссоциации CH_4 в исследованном диапазоне условий [8]. Выходными параметрами модели служили стационарные значения приведенной напряженности поля E/N (где $N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц в реакторе), функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия $\bar{\epsilon}$, скорость дрейфа v_e , приведенные значения коэффициента свободной диффузии $D_e N$ и подвижности $\mu_e N$), константы скоростей элементарных процессов и средние по объему плазмы концентрации частиц.

Результаты и их обсуждение

Изменение начального состава смеси от чистого метана к чистому аргону при $p, i = \text{const}$ приводит к более чем двукратному снижению стационарных значений E/N (рис. 1). Это связано с одновременным снижением частот объемной ν_{da} и гетерогенной (диффузионной) ν_{dif} гибели электронов. Найденная в экспериментах и расчетах слабая зависимость $E/N = f(i)$ характерна для диффузионного ($\nu_{da} < \nu_{dif}$) режима плазмы. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений E/N позволяет говорить об адекватности модели.

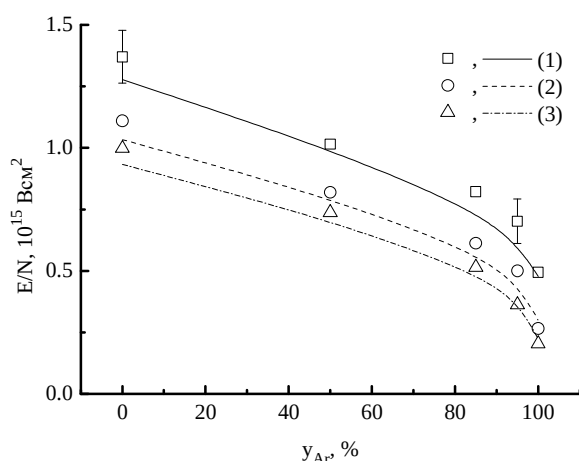


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля в плазме смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ при $p = 40$ Па (1), 100 Па (2), 200 Па (3) и $i = 50$ мА. Точки – эксперимент, линии – расчет.

Изменение ФРЭЭ не согласуется с поведением E/N и сопровождается увеличением доли высокоэнергичных электронов и средней энергии электронов $\bar{\epsilon}$ (табл. 1). Причиной этого является то, что снижение потерь энергии электронов на колебательное и электронное возбуждение молекул CH_4 при увеличении y_{Ar} не компенсируется аналогичными процессами с участием атомов Ar . Отметим, что рост величины $\bar{\epsilon}$ приводит к аналогичному изменению констант скоростей элементарных процессов, пороговая энергия которых удовлетворяет условию $\epsilon_{th} \geq \bar{\epsilon}$. Снижение скорости дрейфа электронов v_e вызвано уменьшением крутизны средней части ФРЭЭ.

Таблица 1. Средняя энергия ($\bar{\epsilon}$, эВ), скорость дрейфа (v_e , 10^6 см/с) и эффективный коэффициент диффузии (D_e' , 10^4 см²/с) электронов в плазме смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ при $p = 100$ Па, $i = 50$ мА

y_{Ar}	0	0.5	0.85	0.95	1
$\bar{\epsilon}$	4.38	4.63	5.09	5.31	5.43
v_e	8.87	7.15	5.19	4.08	2.86
D_e'	5.58	5.35	5.20	4.27	3.48

Эффективный коэффициент диффузии электронов D_e' , определяющий величину ν_{dif} , снижается как с ростом p при любом фиксированном составе смеси, так и с ростом y_{Ar} при $p, i = \text{const}$ (табл. 1). Первый эффект связан с аналогичными изменениями средней энергии электронов, а второй – со снижением электроотрицательности плазмы (рис. 2) и переходом к чисто амбиполярному режиму диффузии. В обоих случаях это обеспечивает увеличение концентрации электронов в плазме (рис. 2).

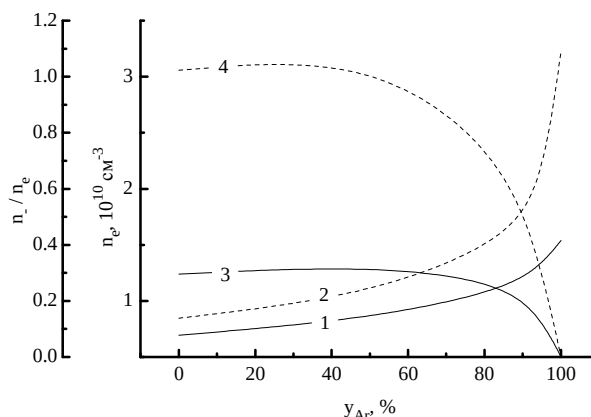


Рис. 2. Концентрация электронов (1, 2) и относительная концентрация отрицательных ионов (3, 4) в плазме смеси $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ при $i = 50$ мА, $p = 40$ Па (1, 3) и 200 Па (2, 4).

Диапазон изменения n_e при варьировании y_{Ar} зависит от давления газа (например, в 2.2 раза при $p = 40$ Па и в 3.8 раза при $p = 200$ Па, $i = 50$ мА). Это связано с тем, что в области высоких давлений имеют место максимальные изменения v_{da} и D_e' при переходе от чистого метана к чистому аргону.

Суммарная концентрация положительных ионов в условиях $n_-/n_e < 1$ следует изменению n_e (рис. 3). Физически, это обеспечивается снижением коэффициента диффузии D_+ и частоты диффузионной гибели ионов из-за снижения длины свободного пробега (при увеличении давления газа), эффективного размера и массы доминирующего иона (при увеличении y_{Ar}). Спадающая зависимость $D_+ = f(p)$ компенсирует увеличение n_+ , что приводит к снижению плотности потока ионов на стенку реактора с ростом p при любом фиксированном составе смеси. Напротив, разбавление метана аргонem в условиях $p = \text{const}$ сопровождается увеличением интенсивности ионной бомбардировки поверхности, ограничивающей зону плазмы.

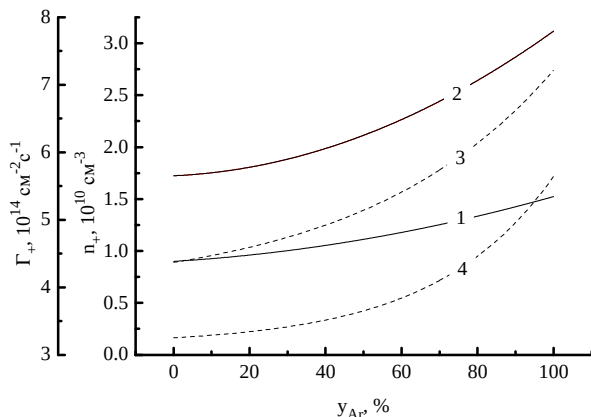


Рис. 3. Концентрация (1, 2) и плотность потока (3, 4) положительных ионов в плазме смеси CH_4+Ar при $i = 50$ мА, $p = 40$ Па (1, 3) и 200 Па (2, 4).

Основными стабильными нейтральными продуктами плазмохимических реакций в плазме чистого метана в исследуемом диапазоне условий являются H_2 , C_2H_2 и C_2H_6 [8, 9] (рис. 4). Среди первичных продуктов диссоциации метана доминируют H и CH_3 . Концентрации радикалов CH_2 и CH существенно ниже по сравнению с CH_3 [8, 10]. Причиной этого являются низкие скорости их генерации при электронном ударе и высокие частоты гибели в атомно-молекулярных реакциях.

Разбавление метана аргонem в условиях $p, i = \text{const}$ сопровождается как ростом эффективности диссоциации электронным ударом, так и заметным вкладом ступенчатой диссоциации с участием метастабильных атомов

$\text{Ar}^*(^3\text{P}_{0-2})$ в общую скорость разложения молекул при $y_{Ar} > 90\%$. В результате, зависимости концентраций CH_3 , CH_2 , CH и H от начального состава смеси CH_4+Ar не коррелируют с изменением параметра $1 - y_{Ar}$. Так, концентрации CH_3 и H остаются практически постоянными вплоть до 85% Ar в смеси, при этом концентрации CH_2 и CH демонстрируют ярко выраженный максимум при $y_{Ar} = 90\%$ (рис. 4).

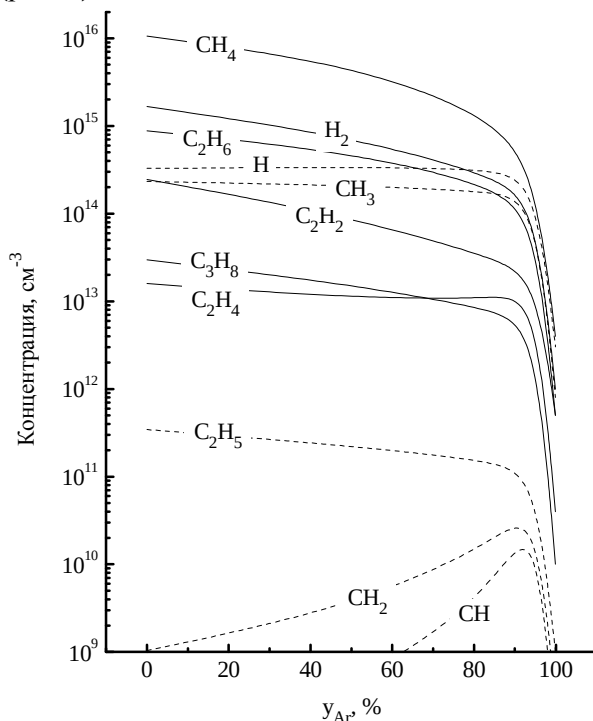


Рис. 4. Концентрации нейтральных частиц в плазме смеси CH_4+Ar при $i = 50$ мА, $p = 100$ Па.

Эксперименты показали, что кинетические зависимости роста полимерной пленки близки к линейным как в плазме чистого метана (рис. 5), так и в смесях CH_4+Ar фиксированного состава.

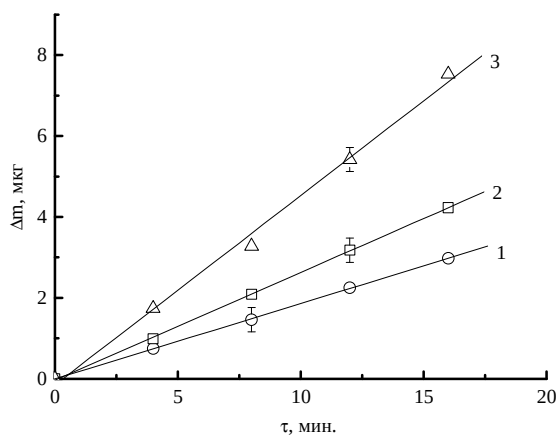


Рис. 5. Кинетика роста пленок, осаждаемых в тлеющем разряде в метане при $p = 100$ Па, $i = 30$ мА (1), 50 мА (2) и 70 мА (3).

Данный факт свидетельствует о том, что процесс осаждения протекает стационарно, в

кинетическом режиме. Зависимость скорости осаждения и толщины пленки от начального состава смеси при $p, i = \text{const}$ не линейна и характеризуется постоянством обоих параметров вплоть до $y_{Ar} = 40\text{--}50\%$.

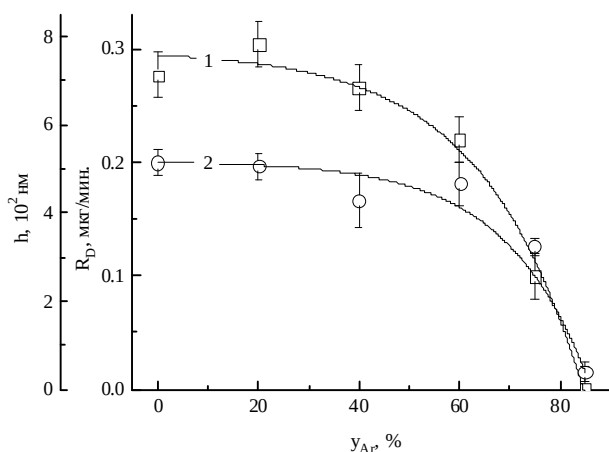


Рис. 6. Зависимость скорости осаждения (1) и толщины (2, для $t = 30$ мин) пленки от доли Ag в смеси при $p = 100$ Па, $i = 70$ мА

По нашему мнению, такое поведение величин R_D и h формально не противоречит как радикальному, так и радикально-ионному механизмам полимеризации [11]. Так, в первом случае, полагая, что основными полимеробразующими частицами являются радикалы CH_2 и CH , постоянство скорости осаждения при степенях разбавления метана аргоном менее 40-50% может быть обусловлено конкуренцией увеличения скоростей связывания радикалов с поверхностью и травления пленки атомами водорода [2,10] и/или ионной бомбардировкой. Радикально-ионный механизм полимеризации предполагает, что основными полимеробразующими частицами являются радикалы CH_3 , при этом раскрытие дополнительных С-Н связей, необходимых для формирования пленки, обеспечивается ионной бомбардировкой поверхности. Сравнение данных рис. 4 и 6 позволяет говорить об удовлетворительном качественном согласии в поведении плотности потока радикалов CH_3 и скорости осаждения. Более быстрое снижение скорости осаждения в области $y_{Ar} > 50\%$ также может быть обусловлено травлением пленки атомами водорода.

Рассмотренные данные позволяют сформулировать рекомендации по использованию системы $\text{CH}_4 + \text{Ag}$ в процессах плазменного травления, где полимеризация в большинстве случаев является паразитным фактором. Очевидно, что предпочтение здесь должно отдаваться смесям с $y_{Ar} = 80\text{--}90\%$, которые обеспечивают существенное снижение

скорости осаждения полимерной пленки при сохранении концентраций основных химически активных при травлении частиц – H и CH_3 [12, 13] – практически на уровне чистого метана.

Библиографический список

1. Eddy C.R., Leonhardt D., Douglass S.R., Shamamian V.A., Thoms B.D., Buler J.E // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **1999**. V. 17. № 3. P. 780.
2. Mao M., Bogaerts A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**. V. 43. N. 205201.
3. Герасимов Ю.А., Грачева Т.А., Лебедев Ю.А. // *Химия высоких энергий*. **1984**. Т.18. № 4. С. 363.
4. Иванов Ю.А., Эпштейн И.Л. // *Химия высоких энергий*. **1984**. Т. 18. №5. С. 461.
5. Солдатова И.В., Котенев В.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2009**. Т. 45. № 6. С. 574.
6. Солдатова И.В., Котенев В.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. **2012**. Т. 48. № 2. С. 159-164.
7. Ефремов А. М., Юдина А. В., Светцов В. И. // *Теплофизика высоких температур*. **2012**. Т. 50. № 1. С. 33.
8. Семенова О. А., Ефремов А. М., Баринев С. М., Светцов В. И. // *Теплофизика высоких температур*. 2014. Т. 52. № 2. С. 1.
9. Gogolidest E., Buteaut C., Rhallabiz A., G. Turban. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1994**. V.27. P. 818.
10. Herrbout D., Bogaerts A., Yan M., Gijbels R., Goedheer W., Dekempeneer E. // *J. Appl. Phys.* **2001**. V. 90. № 2. P. 520.
11. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир. 1988. 376 С.
12. Yu J. S., Lee Y. T. // *J. Korean. Phys. Soc.* **2000**. V.37. P.241.
13. Feurprier Y., Cardinaud Ch., Grolleau B., Turban G. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. **1998**. V.16. P.1552.

Динамика состава активной среды электроразрядного СО-лазера

Dynamics of active medium composition of CO electric-discharge laser

Григорьян Г.М., Кочетов И.В.*

Grigorian G.M., Kochetov I.V.

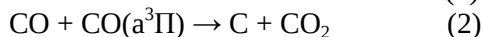
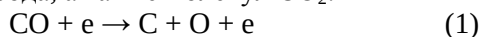
Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 3,
E-mail: galina_grigorian@yahoo.com

* ГИЦРФ “Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”,
142190, г. Москва, г. Троицк, E-mail: kochet@triniti.ru

The degradation of gas mixture in the plasmas of discharges in He-CO and He-CO-Xe mixtures under conditions typical for sealed-off CO-lasers were studied.

Введение

При горении разряда в рабочей смеси электроразрядного СО-лазера процессы диссоциации молекул окиси углерода приводят к появлению в активной среде атомов кислорода и углерода, а также молекул CO_2 :



Последующее взаимодействие молекул СО и продуктов диссоциации ведет к образованию в разряде молекул C_2 и C_2O , а затем и более сложных молекул C_n , C_nO_m [1, 2]. В случае, если в смеси присутствует азот, появляются также молекулы CN и NO.

В связи с образованием в разряде продуктов плазмохимии, которые могут в значительной степени влиять как на заселенности колебательных уровней молекулы СО, так и на параметры разряда, для корректного моделирования активной среды лазера необходимы данные о составе смеси, который устанавливается в процессе горения разряда.

Работы, посвященные измерению концентраций этих продуктов в разряде в смесях, содержащих СО немногочисленны. Большая часть их посвящена изучению плазмохимии в проточных разрядах, в то время как процессы в отпаянных системах (работающих без прокачки газа через разрядную трубку) изучены очень мало (см., напр. [3] и ссылки там)].

В данной работе представлены результаты измерений концентраций плазмохимических продуктов и их временных зависимостей и исследования плазмохимических процессов в плазме в отпаянном разряде в смесях He - СО и He - СО - Хе, приводящих к изменению (деградации) исходного состава рабочей газовой

смеси СО-лазера. Установка была аналогична описанной в работах [1, 2]. Состав стабильных компонентов смеси рабочих газов в разрядной трубке мог анализироваться времяпролетным масс спектрометром МСХ-6. Использовались смеси He - СО и He - Хе - СО с содержанием Хе - 5- 20% и СО - 4 - 12%. Общее давление газа в разрядной трубке менялось в диапазоне 5- 20 Тор, ток разряда - в диапазоне 20-80 мА.

Спектр излучения положительного столба разряда в диапазоне 2000 - 30000Å записывался с помощью монохроматора с дифракционными решетками 1200, 600 и 300 штр/мм. В качестве фотоприемников использовались ФЭУ-39, ФЭУ-51 и охлаждаемое жидким азотом фотосопротивление PbS. Излучение плазмы газового разряда собиралось из приосевой области диаметром 3 мм для УФ и видимой областей спектра и 5 мм для ИК-области. При измерениях абсолютных интенсивностей излучения для градуировки регистрирующей системы использовались эталонные лампы СИ-8-220У и SR-2-32-RM.

Концентрации атомов кислорода, а также атомов и молекул углерода в экспериментах определялись спектроскопическим методом по измеренным абсолютным заселенностям электронно - возбужденных состояний.

В численной модели рассматривалась приосевая зона в разрядной трубке. Величина приведенного электрического поля E/N и поступательная температура газа задавались в соответствии с их экспериментально измеренными значениями. Константы скоростей процессов с участием электронов для исследуемых экспериментальных условий находились путем численного решения кинетического уравнения Больцмана для ФРЭЭ

Уравнение Больцмана для ФРЭЭ решалось совместно с поуровневой колебательной кинетикой молекул CO [1]. Для расчета концентраций молекул CO, CO₂, CO(a³Π), C₂O, C₂, O₂, C₃O₂, атомов C, O и Хе* (нижнее метастабильное состояние Хе) в плазме газового разряда решалась система нестационарных балансных уравнений, в которых учитывалась диффузия частиц на стенки разрядной трубки.

Результаты и их обсуждение

При зажигании разряда состав рабочей смеси отпаянного СО-лазера заметно менялся. На **Рис.1** схематически изображено изменение состава смеси рабочих газов в процессе горения отпаянного разряда в смеси He - СО. Состав смеси, который устанавливается в начале горения разряда (за время порядка десятых долей секунды), может сохраняться довольно долго, порядка десятков часов и более (в зависимости от условий в разряде), затем становится заметным дальнейшее уменьшение концентрации молекул СО и рост концентраций продуктов плазмохимии. Существенное ускорение деградации смеси, наступающее на последующей стадии происходит в основном в результате постепенного снижения доли молекулярного газа в смеси, это ведет к росту энергии электронов и еще большему ускорению диссоциации молекул СО.

концентрация. отн.ед

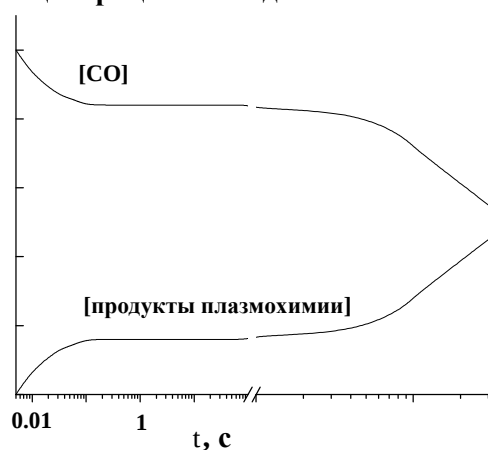


Рис.1 Схематическое изменение состава активной среды отпаянного СО-лазера в процессе горения разряда

Измерения, проведенные с электродами из другого материала и при изменении площади поверхности электродов, показали, что при прочих равных условиях эти изменения никак не сказываются на концентрациях частиц в плазме

на начальной стадии горения разряда ($t < 10$ ч). При более длительном горении разряда начинает сказываться влияние электродов – скорости изменения во времени всех основных параметров исследуемого разряда начинают зависеть от материала электродов.

Основными продуктами плазмохимических реакций при разряде в смесях He - СО на начальной стадии горения разряда являются атомы C, O, молекулы CO₂, C₂, C₃O₂ и, возможно, C₂O. Продуктом плазмохимии имеющим самую большую концентрацию в активной среде СО-лазера являются молекулы СО₂. Их концентрация составляет 5 – 15% [CO], в смесях, содержащих Хе – на порядок меньше.

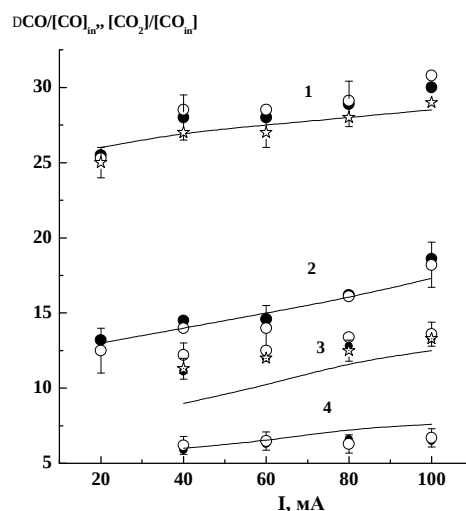


Рис.2 Изменение концентрации молекул СО в разряде в зависимости от тока разряда
1- He+4%CO, $p = 5$ Тор; 2- He+4%CO, $p = 15$ Тор;
3- He+7%CO, $p = 10$ Тор; 4 - He+12%CO, $p = 10$ Тор. Черные кружки – концентрация через 15 мин после включения разряда, белые- через 30 мин. Кривые – расчет. Звездочками показана удвоенная концентрация [CO₂] измеренная через 15 мин после включения разряда.

Основным процессом образования СО₂ является процесс (2), главным каналом гибели – диссоциация электронным ударом. В смесях He-СО-Хе – действует еще один процесс диссоциации СО₂ с участием метастабильных атомов ксенона. Результаты измерений степени диссоциации СО ($\Delta[CO]/[CO]_0$, где $[CO]_0$ – концентрация молекул СО в исходной смеси, $\Delta[CO]$ – изменение концентрации СО в процессе разряда) представлены на Рис. 2, они хорошо согласуются с литературными данными других авторов (см.[3] и ссылки там). На Рис.2 также показаны результаты измерения относительной концентрации молекул СО₂. Как видно из рисунка, в пределах воспроизводимости

концентрация CO_2 хорошо согласуется с величиной $\Delta[\text{CO}]/[\text{CO}]_0$, что свидетельствует о том, что в наших условиях диссоциация молекул CO идет преимущественно за счет процесса (2). Рис.3 иллюстрирует для смесей He - CO зависимость отношения скоростей процессов (1) и (2).

Наибольшие концентрации среди исследованных продуктов плазмохимии имеют молекулы CO_2 и C_3O_2 . Именно их рост в процессе горения разряда приводит, в конечном счете, к необратимой деградации смеси.

Через $\sim 5 - 10$ минут горения разряда в смесях He - CO концентрация молекул C_3O_2 составляет $\sim (1 \div 3) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В дальнейшем она медленно растет со временем - примерно на 30-50% за 50 часов.

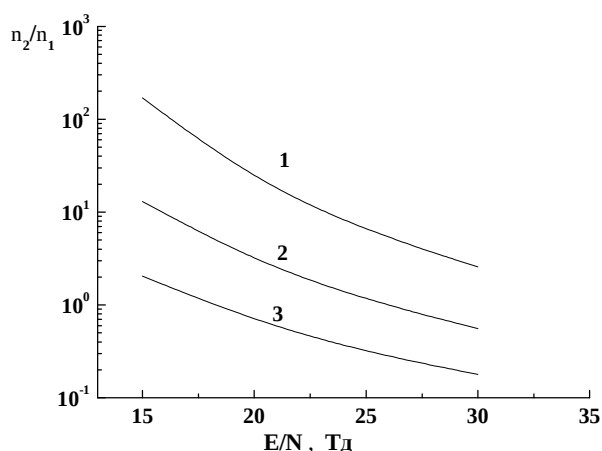
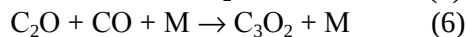
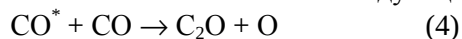


Рис.3 Расчетная зависимость отношения частот процессов (1) и (2) от величины E/N.

1 - He+12%CO, 2 - He+6%CO,
3 - He+3%CO

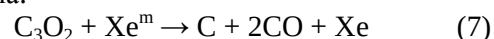
Основными процессами, приводящими к образованию молекул C_3O_2 в плазме газового разряда в смеси He-CO являются следующие:



(где CO^* - молекула CO в электронно-возбужденном состоянии с энергией $E > 8 \text{ эВ}$).

При использовании смесей He - He - CO на начальной стадии горения разряда концентрация молекул C_3O_2 была за пределами чувствительности масс-спектрометра. Только через ~ 50 часов горения разряда в такой смеси удавалось зарегистрировать концентрацию C_3O_2 на уровне $(3 \div 4) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Тот факт, что в наших экспериментах концентрация C_3O_2 в смеси He - He - CO оказывалась значительно меньше, чем в смеси He - CO, можно объяснить более низкими

значениями E/N в смесях, содержащих ксенон. Падение величины E/N в разряде приводило к уменьшению величины констант скоростей возбуждения состояний $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ и $\text{CO}(\text{a}^3\Pi)$ и соответственно - населенностей этих состояний (от которых зависит концентрация молекул C_3O_2). Еще одним механизмом, приводящим к уменьшению концентрации молекул C_3O_2 в смесях He - CO - He может являться процесс диссоциации с участием метастабильных атомов ксенона:



Концентрация атомов углерода и молекул C_2 процессе горения менялась слабо. Величина их концентраций в смеси He-CO составляла соответственно $\sim (0.5-5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Конечными продуктами деградации смеси He - CO в разряде является молекула CO_2 , а также углерод и полимерная пленка типа C_nO_m покрывающие со временем стенки разрядной трубки. Нами были проведены исследования продуктов, образующихся на конечной стадии деградации смеси He - CO в отпаянном разряде (когда концентрация молекул CO падала более чем на порядок). Твердые продукты представляли собой аморфные углеродные и полимерные пленки, а также аморфные пленки с кристаллическими углеродными включениями, покрывающие стенки разрядной трубки, и кристаллический углерод в виде черного порошка с металлическим блеском, образующийся в приэлектродной области. С помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) был определен состав полимерной пленки со стенки разрядной трубки. При этом использовался энерго-дисперсионный детектор - Oxford INCA X-act.

Анализ показал, что пленка представляет собой полимер C_nO_m . Соотношение n и m менялось при изменении состава исходной смеси He - CO, так при малом содержании CO (3-5%) в смеси пленка была обогащена углеродом и отношение n/m составляло $\sim (7 \div 8)/2$, а в смесях с $[\text{CO}] = 12\%$ n/m составляло $\sim (5 \div 6)/2$.

Библиографический список

1. Григорьян Г.М., Кочетов И.В. // *Физика плазмы* **2004**. Т. 30. С. 766
2. Григорьян Г.М., Кочетов И.В. // *Физика плазмы*, **2006**. Т. 32. р 273
3. Алейников А.С., Масычев В.И., Лазеры на окиси углерода. - М.: Радио и связь. **1990**

**Оценки выходов гидроксил-радикалов при воздействии
тлеющего и диафрагменного разрядов на водные растворы**
*Estimations of hydroxyl radical yields at glow and diaphragm discharges action on the
aqueous solutions*

Хлюстова А. В., Марфин Ю. С.*

Khlyustova A. V., Marfin Y. S.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

153045, Иваново, ул. Академическая, 1

Email: kav@isc-ras.ru

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, Иваново, Шереметевский пр., 7

Email: marfin@isuct.ru

Generation rates and yields of OH radicals in aqueous solutions at glow and diaphragm discharge action were compared. It was shown to be the generation rate higher at glow discharge treatment. Yields of hydroxyl radicals were 10^{-2} particles/eV at glow discharge action and $(0.2-3.1) \times 10^{-3}$ particles/eV at diaphragm discharge one.

Введение

Действие плазмы газового разряда на водные растворы приводит к их активации и образованию химически активных частиц, таких как H, OH, e_{solv} , $\text{HO}_2^{\cdot}$, H_2O_2 , O_3 и др. Оценки выходов активных частиц сделаны, в основном, в условиях горения импульсных высоковольтных разрядов [1-6]. Имеются единичные данные о выходах активных частиц в водном растворе при воздействии тлеющего разряда пониженного давления [7]. Для диафрагменного разряда, экспериментальные данные о выходах и скоростях генерации первичных активных частиц отсутствуют. Было высказано предположение о том, что выходы активных частиц будут выше в случае подводных разрядов по сравнению с тлеющим разрядом, горящим над поверхностью электролитного катода [8].

Целью данной работы было сопоставление энергетических выходов и начальных скоростей генерации OH-радикалов в водных растворах при действии тлеющего разряда атмосферного давления с жидким электролитным катодом и квазистационарного подводного диафрагменного разряда.

Методика экспериментов

Тлеющий разряд атмосферного давления возбуждали между металлическим анодом (Pt проволока диаметром 0.5 мм) и поверхностью водного раствора (рис. 1а). Ток разряда

варьировали в диапазоне 30-50 мА, напряжение составляло 1.5-5 кВ, межэлектродное расстояние – 1 мм. Объем раствора – 140 мл.

Диафрагменный разряд возбуждали от источника переменного тока (рис. 1б). Диаметр диафрагмы составлял 2 мм, в качестве электродов использовались графитовые стержни диаметром 5 мм. Напряжение не превышало 980 В, ток разряда – 35-50 мА, объем раствора составлял 250 мл.

В качестве ловушки OH радикалов использовали бензойную кислоту с концентрацией 5×10^{-3} моль/л. Проводимость раствора повышалась путем введения добавки NaOH (pH 9.8).

Методами импульсного радиолитического анализа было установлено, что гидроксил-радикалы вступают в быстрые реакции с бензойной кислотой ($k = 4.3 \times 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹) с образованием гидроксибензойной кислоты (ГБК), выход продукта достигает 1.4 частиц/100 эВ [9]. Гидроксибензойная кислота обладает яркой флуоресценцией с максимумом полосы испускания при $\lambda = 420$ нм при облучении светом с $\lambda = 320$ нм. Регистрация проводилась с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian) с импульсным источником излучения (ксеноновая лампа) в диапазоне 320-600 нм и шириной щелей 5 нм. Регистрирующую систему калибровали с использованием растворов ГБК с известными концентрациями.

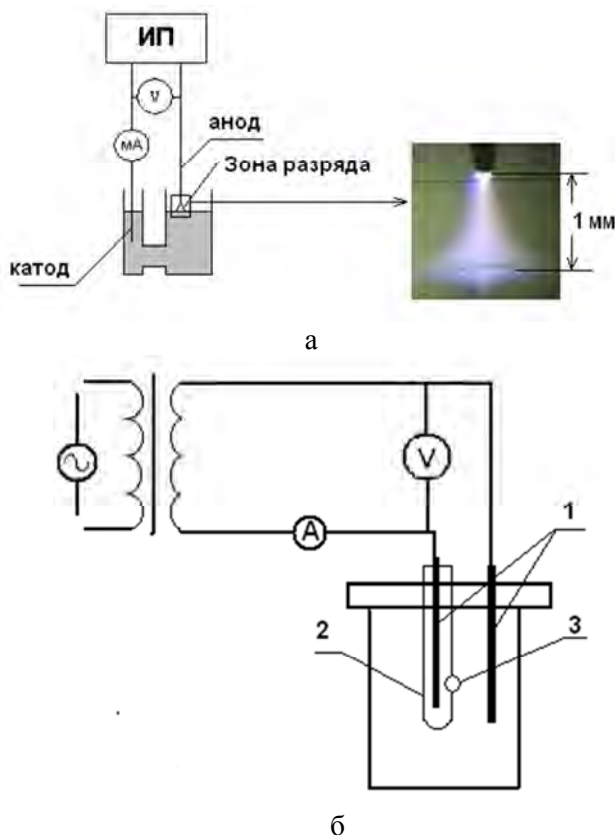


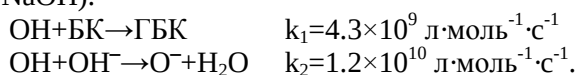
Рис. 1. Схема установки для тлеющего (а) и диафрагменного (б) разряда. На рис. 1б обозначено: 1 – графитовые электроды, 2 – кварцевая ампула, 3 – зона плазмы

Результаты и их обсуждение

Интенсивность флуоресценции увеличивается в процессе газоразрядного воздействия (рис. 2), отражая образование и накопление ГБК в растворе. Кривые накопления ГБК в процессе воздействия тлеющего разряда представлены на рис. 3. Стационарные значения концентраций достигаются за 10-15 минут.

При воздействии диафрагменного разряда процесс накопления более длительный (рис. 4). Форма кинетических кривых отличается от кривых, полученных при действии тлеющего разряда.

Анализ наиболее вероятных процессов с участием OH^- радикалов показал, что основными конкурирующими реакциями «захвата» гидроксил-радикалов будут реакции с участием бензойной кислоты и ионов OH^- (добавка NaOH).



В этом случае энергетический выход OH^- -радикалов рассчитывается по энергетическому выходу регистрируемого продукта $\text{Y}(\text{ГБК})$ и учитывает конкурирующую реакцию с OH^- [10].

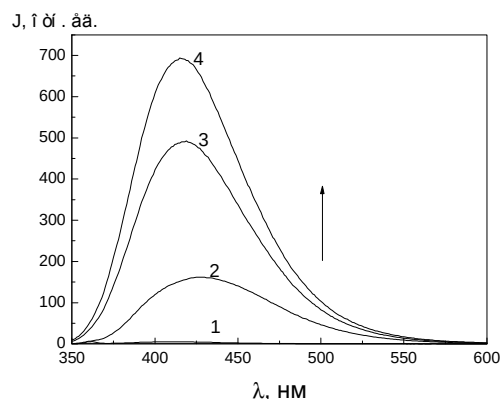


Рис. 2. Спектр флуоресценции раствора бензойной кислоты при разных временах воздействия газового разряда. 0 (1), 5 (2), 9 (3) и 15 мин (4)

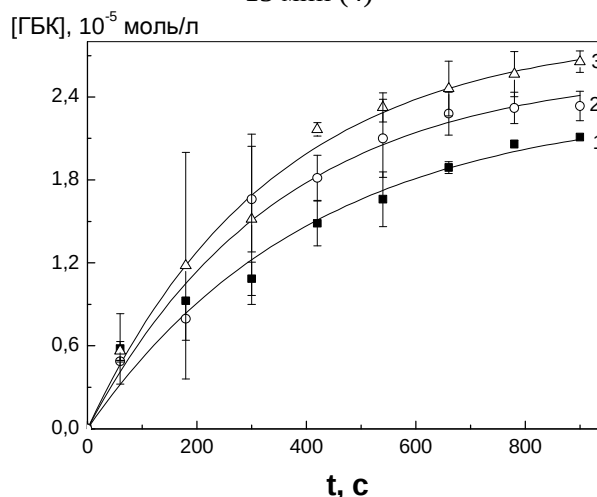


Рис. 3. Кинетические кривые накопления ГБК в растворе при воздействии тлеющего разряда при разных токах разряда: 1 – 30 мА, 2 – 35 мА, 3 – 50 мА

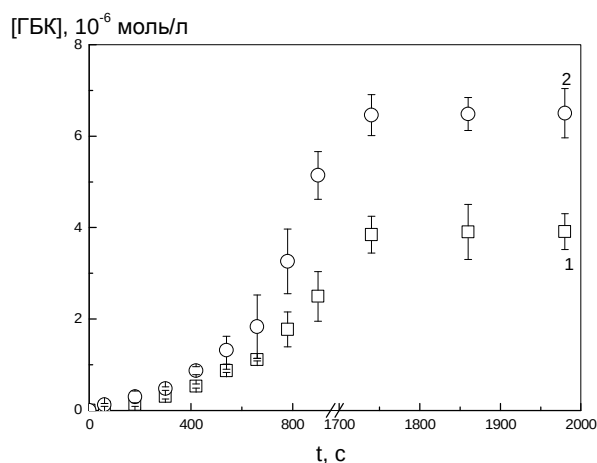


Рис. 4. Кинетические кривые накопления ГБК в растворе при воздействии диафрагменного разряда при токах 45 (1) и 50 мА (2)

$$\frac{Y(\text{ОН})}{Y(\text{ГБК})} - 1 = \frac{k_2[\text{ОН}^-]}{k_1[\text{ГБК}]}$$

Энергетические выходы ОН-радикалов оценивались в начальный период действия разрядов (при $t=60$ с) (таблица). В случае диафрагменного разряда начальный энергетический выход ОН радикалов оценивали по средним значениям вложенной мощности. Выход составляет $(1.4-4.6) \times 10^{-3}$ частиц/эВ, это немного ниже, чем выход ОН радикалов для импульсного коронного разряда в объеме раствора 1.25×10^{-2} частиц/эВ [6]. Значения, полученные при действии тлеющего разряда,

оказались близкими к литературным данным $(1.25-3.25) \times 10^{-2}$ частиц/эВ [7, 8].

Были сделаны оценки начальных скоростей генерации (таблица). При воздействии тлеющего разряда скорость генерации активных частиц оказалась выше по сравнению с диафрагменным разрядом. Полученные экспериментальные значения сопоставимы с данными, представленными в литературе для импульсных коронных разрядов [1-6].

Таблица. Начальные скорости генерации и выходы ОН радикалов в растворе

I, мА	Тлеющий разряд		Диафрагменный разряд	
	$G_0, 10^{-8}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$Y_0, 10^{-2}$ частиц/эВ	$G_0, 10^{-9}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	$Y_0, 10^{-3}$ частиц/эВ
30	3.7	3.4	1.0	1.4
35	6.3	5.1	1.1	1.3
40	8.2	5.7	1.1	1.2
45	9.4	5.9	2.0	1.9
50	9.6	5.4	5.5	4.6

Библиографический список

1. Hoebe W. F. L. M., van Veldhuizen E. M., Rutgers W. R., Kroesen G. M. W. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. P. L133
2. Пискарев И. М., Соловьев Г. Г., Карелин В. И., Селемир В. Д., Спиров Г. М. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. С. 228
3. Sahni M., Locke B. R. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 5819
4. Kazanawa S., Kawano H., Watanabe S., Furuki T. et al. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 0.34010 (8 pp)
5. Kanazawa S., Furuki T., Nakaji T., Akamine S., Ichiki R. // Proc. Electrostat. Joint Conf. June 12-14 2012, Cambridge, ON, Canada
6. Kanazawa S., Furuki T., Nakaji T., Akamine S., Ichiki R. // J. Phys: Conf. Series. 2013. V. 418. P. 012102
7. Goodman J., Hickling A., Schofield B. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 48. P. 319
8. Захаров А. Г., Максимов А. И., Титова Ю. В. // Успехи химии. 2007. Т. 76. С. 260
9. Loebl H., Stein G., Weiss J. // J. Chem. Soc. 1951. P. 405
10. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. // Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513

Оценки выходов и скоростей генерации ОН радикалов и сольватированных электронов в воде при действии тлеющего разряда атмосферного давления

Estimations of yields and generation rates of the OH radicals and solvated electrons in water by atmospheric pressure glow discharge action

Хлюстова А. В., Купчинская Н. Е.,* Хомякова Н. С.*

Khlyustova A. V., Kupchinskaja N. E., Khomyakova N. S.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

153045 Иваново, ул. Академическая, 1

E-mail: kav@isc-ras.ru

**Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7*

Yields and generation rates of the OH radicals and solvated electrons in water at glow discharge action were estimated. It was found that the values of yields of the active species are the same at the given experimental conditions. It was shown to be the initial generation rate higher for hydroxyl radicals.

Введение

Ионная бомбардировка поверхности раствора вызывает активацию и неравновесную диссоциацию растворителя (воды). В результате в водных растворах появляются радикалы Н, ОН, сольватированные электроны. Последующие реакции активных частиц ведут к образованию H_2O_2 , NO_2 , O_3 и т.д. Скорости генерации активных частиц зависят от типа электрического разряда. Так, например, установлено, что скорость генерации ОН радикалов при действии контактного тлеющего разряда составляет 10^{-6} моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$, а в случае импульсных коронных разрядов – 10^{-11} – 10^{-8} моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$ [1-8]. Анализ литературы показал, что большинство данных относятся к импульсным высоковольтным разрядам и контактными тлеющим разрядам. Очень мало экспериментальных данных о выходах активных частиц при действии тлеющего разряда атмосферного давления постоянного тока с жидким электролитным катодом [1].

В данной работе представлены экспериментальные результаты, позволяющие сделать оценки выходов и скоростей генерации гидроксил-радикалов и сольватированных электронов в воде при действии тлеющего разряда атмосферного давления.

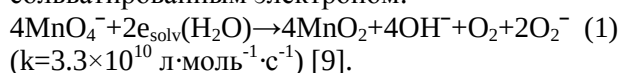
Методика экспериментов

Разряд постоянного тока при атмосферном давлении возбуждали между металлическим анодом и поверхностью электролита. Напряжение составляло 1.8 – 5 кВ, ток разряда – 10 – 50 мА, межэлектродное расстояние – 1 мм. В экспериментах использовалась ячейка Н-образной формы (рис. 1).



Рис.1. Схема экспериментальной установки тлеющего разряда при атмосферном давлении

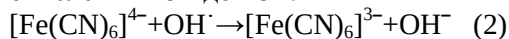
Для оценки концентрации активных частиц использовали метод ловушек. В качестве акцептора сольватированных электронов использовался ион MnO_4^- (раствор KMnO_4 с конц. 5×10^{-4} моль/л, pH 7). Выбор ловушки обусловлен высоким значением константы скорости реакции перманганат-иона с сольватированным электроном:



Пробы на анализ отбирались каждые 60 с. Время эксперимента составляло 5 минут. При более длительных временах воздействия разряда

при $I > 10$ мА происходит автокаталитическое восстановление перманганат-иона [10]. Концентрацию MnO_4^- определяли аналитическим методом, титрованием с оксалатом натрия. Концентрацию сольватированных электронов оценивали с учетом стехиометрии реакции (1).

Концентрация OH^- радикалов определяли методом, основанным на быстрой реакции окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} :



($k = 1.05 \times 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)

Конечный продукт регистрировали спектрофотометрически по полосе поглощения с максимумом при $\lambda = 420$ нм. Начальная концентрация $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - 10^{-3}$ моль/л (рН 6.8).

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре СФ 103 (Аквилон) в диапазоне 200-600 нм. Отбор проб проводился каждые 2 мин, время экспериментов составляло 15 мин. При более длительном воздействии разряда в растворе под катодным пятном образуется $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, окрашивая раствор в синий цвет, и это оказывает влияние на спектры поглощения раствора.

Результаты и их обсуждение

Восстановление MnO_4^- пероксидом водорода протекает с высокой скоростью только в кислой среде, в нейтральной среде процесс восстановления идет медленно до MnO_4^{3-} .

Корректность использования выбранных ловушек проверяли, сопоставляя характерные времена взаимодействия активных частиц с ионом-акцептором и другими активными частицами ($\text{H}^\cdot$, e_{solv} , $\text{OH}^\cdot$, H_2 , H_2O_2 , $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$, O_2) для которых известны константы скорости реакции. Оценки показали, что выбранные ловушки являются основными каналами «захвата» OH^- -радикалов и e_{solv} в условиях наших экспериментов (концентрация акцептора, рН). В таблице 1 представлены концентрации сольватированных электронов в воде при разных значениях тока разряда. Уже после первой минуты воздействия в растворе достигается концентрация $(5.5 - 6) \times 10^{-6}$ моль/л, значение которой мало меняется в процессе дальнейшей обработки.

Экспериментальные результаты показали, что ток разряда не оказывает влияния на начальную скорость генерации e_{solv} , значения которой составляют $\sim 9 \times 10^{-8}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ в данных условиях. Начальный энергетический выход e_{solv} составил $(0.4-1.7) \times 10^{-4}$ частиц/эВ. Полученные значения согласуются с данными, представленными в литературе для кислых растворов (раствор H_2SO_4) при воздействии

тлеющего разряда пониженного давления (1.6×10^{-4} частиц/эВ) [1].

Таблица Концентрации e_{solv} в воде (10^{-6} моль/л) при разных токах тлеющего разряда атмосферного давления

Время, мин	10 мА	15 мА	20 мА	50 мА
0	0	0	0	0
1	5.8 ± 0.1	5.6 ± 0.1	5.5 ± 0.1	6.0 ± 0.1
2	5.8 ± 0.1	5.5 ± 0.1	5.6 ± 0.1	6.0 ± 0.1
3	5.9 ± 0.1	5.7 ± 0.1	5.7 ± 0.1	6.1 ± 0.1
4	5.9 ± 0.1	5.9 ± 0.1	5.8 ± 0.1	
5	5.9 ± 0.1	5.9 ± 0.1	5.8 ± 0.1	

На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления гидроксил-радикалов в воде. В этом случае, ток разряда оказывает влияние на начальную скорость генерации радикалов. Значения составляют 1.2×10^{-6} моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ при наименьшем токе разряда.

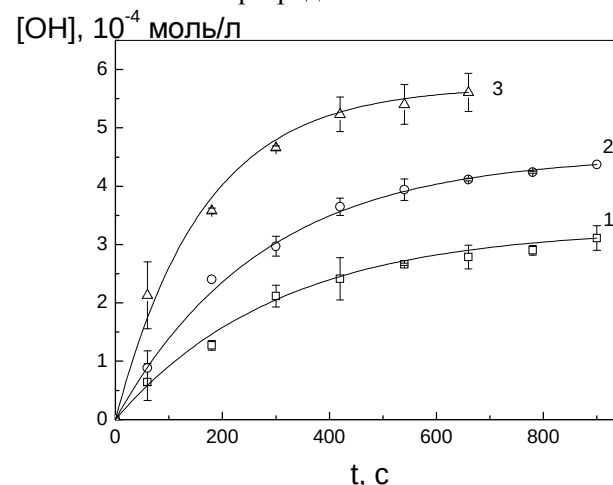


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроксил-радикалов в воде при действии тлеющего разряда. 15 (1), 35 (2), 50 мА (3)

Скорость генерации OH^- -радикалов выше, чем сольватированных электронов, и хорошо согласуется с данными, представленными в литературе для контактного тлеющего разряда с использованием аналогичной ловушки (3.6×10^{-6} моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) [4].

Начальный энергетический выход гидроксил-радикалов составил $(1.2-4.2) \times 10^{-3}$ частиц/эВ. Близкое значение выходов OH^- -радикалов было получено в работе [4] (1.6×10^{-3} частиц/эВ)

Библиографический список

1. Goodman J., Hickling A., Schofield B. // *J. Electroanal. Chem.* **1973.** – V. 48. P. 319
2. Yokohata A. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1969.** V. 42. P. 658
3. Gao J., Aixiang W., Yan F., Jianlin W. et al. // *Plasma Sci. Technol.* **2008.** V. 10. P. 30.
4. Singh R., Gangal U., Sen Gupta S. K. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2012.** V. 32. P. 609
5. Srivastava Y., Jaiswal S., Singh O. P., Sen Gupta S. K. // *Ind. J. Chem. A.* **2014.** - V. 53. P. 62
6. Пискарев И. М., Соловьев Г. Г., Карелин В. И., Селемир В. Д., Спиров Г. М. // *Химия высоких энергий.* **2005.** Т. 39. С. 228
7. Sahni M., Locke B. R. // *Plasma Process. Polym.* **2006.** V. 3. P. 668
8. Kanazawa S., Furuki T., Nakaji T., Akamine S., Ichiki R. // *J. Phys. Conf. Series.* **2013.** V. 418. P. 012102
9. Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е., Ершов Б. Г. *Импульсный радиолит и его применение.* М.: Атомиздат. 1980.
10. Кузьмичева Л. А., Максимов А. И., Титова Ю. В. // *Электронная обработка материалов.* **2005.** С. 47

**Проблема сравнения энергетической эффективности
разрядов атмосферного давления, используемых для очистки
водных растворов органики**

*The problem of comparison of energetic efficiency of atmospheric pressure discharges
applying for purification of organic aqueous solutions*

Бобкова Е.С., Шишкина А.И., Рыбкин В.В.

Bobkova E.S., Shishkina A.I., Rybkin V.V.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: rybkin@isuct.ru*

This paper reports the results of discussion of problems of energetic efficiency (α) determination for various types of an atmospheric pressure gas discharges which are applied for water purification from organic wastes. The numerous data on α determination for phenol decomposition obtained for various discharge types are discussed. The (α) value was shown to depend on the phenol initial concentration, input power and solution volume. For the comparing the different discharge types it was proposed to calculate the energetic efficiency at the same values of initial concentration, the degree of substance decomposition and discharge power per volume unit of treated solution.

Введение

В последнее время ведутся интенсивные исследования в области применения различных типов разрядов атмосферного давления для очистки воды от содержащихся в них органических загрязнений. В этом отношении исследованы: коронный разряд, горящий над поверхностью раствора [1], разряд постоянного тока в растворе [2], импульсный стримерный разряд в растворе [3], диэлектрический барьерный разряд (ДБР) [4, 5], скользящий дуговой разряд в жидкости [6] и другие. Действие любого типа разряда приводило к деструкции органических загрязнений. Для практических реализаций необходим выбор конкретного разряда, то есть нужно иметь параметры, по которым проводится сравнение. Наиболее общим из таких параметров является энергетический – количество молекул, разложившихся при введении в систему одной и той же энергии, например, как это принято в радиационной химии, число распавшихся молекул, приходящееся на 100 эВ. В данной работе приводятся некоторые особенности определения данного параметра и возможности его применения для оценки эффективности разных разрядов на примере деструкции фенола в его водных растворах. Фенол в качестве объекта был выбран по той причине, что в литературе имеются обширные данные по его

разложению для разных разрядов и экспериментальных условий.

Экспериментальные данные по деструкции фенола в различных типах разряда

Данные, характеризующие кинетические закономерности разложения фенола в его водных растворах под действием различных типов разрядов атмосферного давления, приведены в Таблице. Во всех работах, в которых анализировалась кинетика разложения, было обнаружено, что при малых концентрациях закон разложения подчиняется уравнению 1-го кинетического порядка по концентрации фенола независимо от сорта газа и типа разряда. Абсолютные величины эффективных констант скоростей меняются в широких пределах и зависят от типа разряда и сорта плазмообразующего газа. Увеличение начальной концентрации приводит к тому, что порядок реакции переходит от 1-го к нулевому. Даже для одного типа разряда энергетические эффективности различаются на несколько порядков величины. Поскольку кинетика деструкции не линейна во времени,

Таблица. Характеристики разложения фенола

№	Тип разряда	Параметры разряда	Начальная концентрация, характеристика кинетики разложения	Энергетическая цена, молекул/100 эВ	Литература
1	Импульсная корона в растворе	Амплитуда 45 кВ, частота импульсов 60 Гц. Энергия импульса 1 Дж. Длительность импульса ~10 мкс.	0.500 ммоль/л. Псевдо-первый кинетический порядок. Константа растет с ростом pH (3.6-10.6) от 6×10^{-5} до $9 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	$(1.3-1.9) \times 10^{-3}$ в зависимости от pH при степени разложения 63%	[7]
2	Импульсная корона в растворе и газе (Ar) одновременно	Амплитуда 45кВ, частота импульсов 60Гц. Энергия импульса 1Дж. Длительность импульса ~10мкс..	0.5 ммоль/л. Псевдо-первый кинетический порядок. Константа не зависит от pH и равна $2.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	4.5×10^{-3} при степени разложения 63%	[7]
3	Импульсная корона в растворе и газе (O ₂) одновременно	Амплитуда 45кВ, частота импульсов 60Гц. Энергия импульса 1Дж. Длительность импульса ~10мкс.	0.5 ммоль/л. Псевдо-первый кинетический порядок. Константа растет с ростом pH (3.6-10.6) от 1.8×10^{-4} до $6.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$(3.7-13.2) \times 10^{-3}$ в зависимости от pH при степени разложения 63%	[7]
4	Импульсная корона в растворе	Амплитуда 57кВ, частота импульсов 60Гц. Энергия импульса 0.73 Дж.	1.06 ммоль/л.	6.8×10^{-2} при степени разложения 40%	[3]
5	Импульсная корона в растворе	Амплитуда 27кВ, частота импульсов 50Гц. Мощность 200 Вт.	1.0 ммоль/л.	2.6×10^{-5} при степени разложения 20%	[8]
6	Импульсная корона над раствором в кислороде и воздухе	Амплитуда до 40кВ, амплитуда тока до 80А, длительность импульса <100 нс, средняя энергия на импульс 50-60 мДж, частота следования импульсов 5-15 Гц.	1.0 ммоль/л.	6.8×10^{-1} при степени разложения 55% в кислороде.	[1]
7	Импульсная корона в растворе	Амплитуда напряжения 40 кВ, тока 240А, частота импульсов 60Гц. Энергия импульса 36.6 мДж.	0.27 ммоль/л.	1.1×10^{-2} при степени разложения 15%	[9]
8	ДБР в воздухе	Частота 40кГц, напряжение от 14 до 16кВ. Вкладываемая мощность (4×10^4 - 1.6×10^5) Дж/л на литр раствора	1 ммоль/л. Эффективность разложения α прямо пропорциональна удельной мощности. Псевдо-первый кинетический порядок.	2.5×10^{-2} при степени разложения 40%	[10]
9	Электролиз контактным тлеющим разрядом	Напряжение 500 В. Ток 60-80 мА.	(1-300) ммоль/л. С ростом концентрации порядок реакции менялся от 1 до 0.	1.7×10^{-3} при степени разложения 63% и начальной концентрации 0.5 ммоль/л	[11]
10	Электролиз контактным тлеющим разрядом	Интервал напряжений 400-700В. Токи 60-200 мА.	(0.11-2.13) ммоль/л. Псевдо-первый кинетический порядок. Константа падает с ростом начальной концентрации от 3.6×10^{-4} до $1.4 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	3.5×10^{-3} при степени разложения 63% и начальной концентрации 0.5 ммоль/л.	[2]

энергетическую эффективность следует определять при одинаковой степени разложения. В соответствии с законом 1-го кинетического порядка удобно выбрать степень разложения 0.63, что соответствует времени обработки, когда концентрация уменьшится в “е” раз.

Вторая проблема связана тем, что константа скорости разложения нелинейно зависит от начальной концентрации. На рис.1 приведена такая зависимость, полученная нами для разряда постоянного тока с жидким катодом.

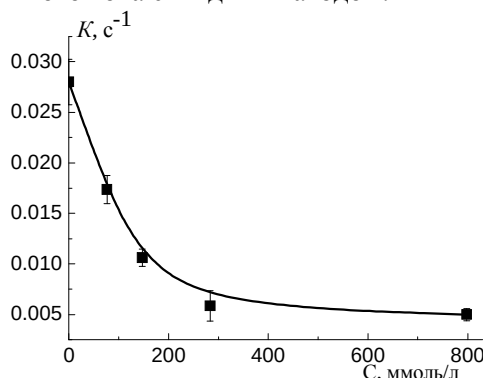


Рис. 1. Константа скорости разложения фенола при его различных начальных концентрациях. Ток разряда 40 мА. Воздух.

Как результат, энергетическая эффективность также зависит от начальной концентрации (рис. 2).

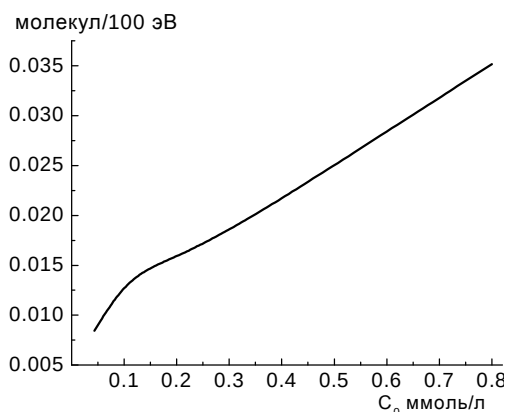


Рис. 2. Энергетическая эффективность разложения фенола как функция его начальной концентрации. Ток разряда 40 мА. Воздух.

Причины такого поведения связаны с тем, что скорость генерации активных частиц не зависит от концентрации фенола и с ее ростом наступает ситуация, когда все активные частицы вступают в реакцию. Скорость разложения перестает зависеть от концентрации фенола. Эти данные показывают, что для сравнения разных разрядов надо выбирать растворы с одинаковой начальной концентрацией.

Другая проблема заключается в том, что кинетика разложения нелинейным образом зависит от мощности, вложенной в разряд. На

рис. 3 приведены такие данные, полученные нами, для диэлектрического барьерного разряда в кислороде.

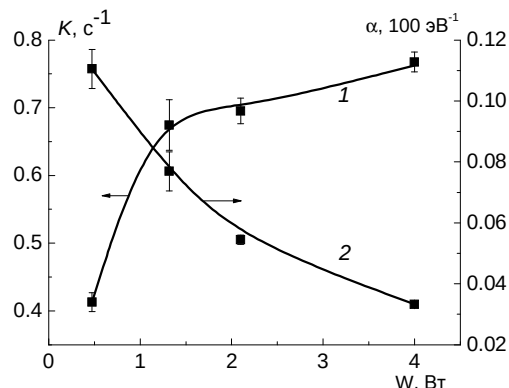


Рис. 3. Константа скорости и энергетическая эффективность разложения фенола как функция мощности, вложенной в разряд. Начальная концентрация фенола 0.56 мкмоль/л. Кислород.

Следовательно, для сравнения надо выбирать одинаковые энергетические характеристики разряда. Но указывать просто полную мощность не совсем корректно, нужны какие-то удельные характеристики типа удельной мощности. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют сделать заключение о том, к чему относить вложенную мощность – к объему обрабатываемого раствора, к объему зоны разряда или к чему-то другому. Эта проблема обусловлена тем, генерация активных частиц происходит в тонком приповерхностном слое (< 1 мкм), который непосредственно контактирует с разрядом. Учитывая короткие времена жизни активных частиц, можно предполагать, что все химические превращения происходят непосредственно в этом слое. Соотношения между поверхностью слоя и объемом раствора могут сильно различаться для разных типов разряда и конструкций реактора. Для разряда постоянного тока с электролитным катодом поверхность это площадь катодного пятна, для электролиза тлеющим разрядом – это поверхность катодного плазменного пузырька. Для стримерного разряда в жидкости – это общая поверхность стримеров. Все имеющиеся методы определения концентрации дают среднее ее значение по всему объему раствора. Поэтому изменение объема раствора при неизменности объема, в котором протекают реакции (параметров разряда), должно приводить к кажущимся изменениям кинетики и энергетической эффективности. Так, наши данные показывают, что для разряда постоянного тока с электролитным катодом в

воздухе при токе 40 мА уменьшение объема раствора с 80 до 50 мл приводило к увеличению константы скорости с (0.0121 ± 0.0066) до $(0.0196 \pm 0.0024) \text{ с}^{-1}$ ровно во столько же раз, во сколько уменьшался объем. Обратно пропорциональную зависимость константы скорости от объема раствора наблюдали в работе [12] при электролизе тлеющим разрядом для разложения водного раствора хлорбензола. Такую же зависимость от объема раствора обнаружили в исследовании [1] при разложении фенола (1 ммоль/л) в импульсной стримерной короне в кислороде, горящей над поверхностью раствора. В силу вышесказанного, надо бы относить мощность к объему этого поверхностного слоя. Поскольку этот объем неизвестен, то для учета его влияния, хотя бы приближенно, можно относить мощность к объему всего раствора.

Таким образом, приближенно, для оценки энергетической эффективности разряда необходимо использовать данные, полученные при одинаковой начальной концентрации вещества, одинаковой степени его разложения, для расчета которой константу скорости нужно скорректировать на объем раствора, а в качестве удельной мощности, использовать мощность, отнесенную к единице объема раствора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 14-02-01113 А.

Библиографический список

1. Grabowski L.R., Van Veldhuizen E.M., Pemen A.J., Rutgers W.R. // *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2006. V. 26. №4. P. 3.
2. Gao J., Lin Y., Yang W., Pu L., Yu J., Lu Q. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. 333.
3. Grymonpre D.R., Sharma A.K., Finney W.C., Locke B.R. // *Chemical Engineering Journal*. 2001. V. 82. P. 189.
4. Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Processing*. 2012. V. 32, № 4. P. 703.
5. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Смолина Е.А. // *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технология*. 2010. Т.53. В.8. С. 115.;
6. Njoyim E., Ghogomu P., Laminsi S., Nzali S., Doubla A., Brisset J.-L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V.48. P. 9773.
7. Lukes P., Locke B.R. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38, № 22. P. 4074.
8. Sunka P., Babicky V., Clupek M., Lukes P., Simek M., Schmidt J., Cernak M. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8, № 2. P. 258.
9. Malik A. M. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12, № 4. P. 26.
10. Ognier S., Iya-sou D., Fourmond C., Cavadias S. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2009. V. 29, № 4. P. 261.
11. Tomizawa S., Tezuka M. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27, № 4. P. 486.
12. Liu Y., Jiang X. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2008. V. 28, № 1. P. 15.

Разложение сульфонола под действием тлеющего разряда постоянного тока при различных параметрах разряда

Sulfonol destruction under the action of a DC glow discharge at different discharge parameters

Исакина А.А., Бобкова Е.С., Ольхова Е.О., Костылева А.Н.,
Правидов А.В., Орехов А.А.

Isakina A.A., Bobkova E.S., Olkhova E.O., Kostyleva A.N., Pravidov A.V., Orekhov A.A.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново,
пр. Шереметевский, 7. E-mail: isakina@isuct.ru*

The destruction of sulfonol in its water solution under the electrolyte cathode DC discharge action was studied. Kinetics of the sulfonol decomposition and the products formation was shown under 20, 40 and 60 mA discharge currents. Effective rate constants of decomposition process and energetic efficiencies were calculated. Energetic efficiencies for 20, 40 and 60 mA discharge current were $6.59 \cdot 10^{-4}$, $7.2 \cdot 10^{-4}$, and $4.78 \cdot 10^{-4}$ molecules per 100 eV of inputted energy, respectively.

Введение

В последние два десятка лет интенсивно развивается направление в физике и химии низкотемпературной плазмы, в рамках которого изучается плазма разрядов над жидкой фазой и в ней. В настоящее время исследованы процессы разрушения под действием различного рода плазменно-растворных систем достаточно широкого спектра органических соединений (фенол и его производные, простые эфиры, спирты и органические кислоты и т.п.) [1-3]. Известны также работы, в которых исследовались процессы разрушения поверхностно-активных веществ (СПАВ), таких как лаурилсульфат натрия и сульфонол [4-5]. В таких работах использовалась, в том числе, простая в реализации конструкция плазменно-растворной системы, в которой тлеющий разряд постоянного тока горит между металлическим анодом и жидким катодом, расположенном над поверхностью раствора.

Целью данной работы являлось исследование особенностей разложения сульфонола, в разряде постоянного тока с электролитным катодом при различных вкладываемых в разряд мощностях.

Результаты и их обсуждение

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Разряд постоянного тока атмосферного давления в воздухе возбуждали приложением постоянного напряжения между металлическим медным анодом и поверхностью

раствора сульфонола концентрацией 8 мг/л. Межэлектродное расстояние составляло 5 мм, ток разряда варьировался от 20 до 60 мА, время обработки - от 30 до 600 с.

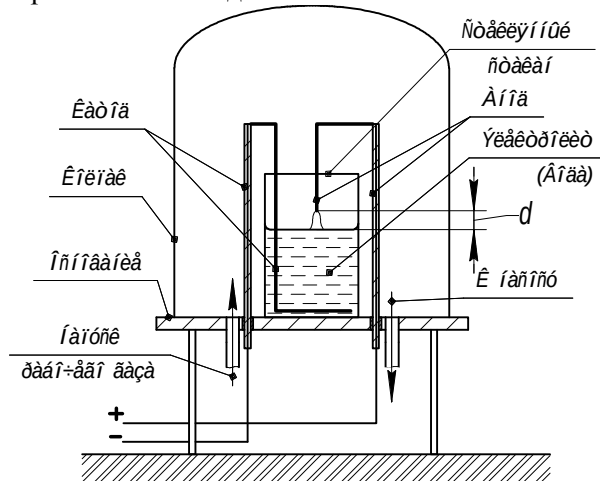


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Кинетика деструкции сульфонола под действием тлеющего разряда постоянного тока представлена на рис. 2. Экспериментально установлено, что при токе разряда 20 мА степень разложения сульфонола минимальна и достигает 68% при времени обработки 600 с, значение силы тока 40 мА позволяет достичь 93%-го разложения, а 60 мА – 97%. Можно предположить, что дальнейший рост силы тока приведет к полной деструкции вещества, но варьирование данного параметра лимитирует тот факт, что при высоких значениях мощности разряда исходный раствор нагревается и, в значительной степени, выкипает. Для значений

силы тока 40 и 60 мА кривые описываются кинетическим законом первого порядка по концентрации сульфанола с эффективными константами скорости, соответственно, $(4,78 \pm 0,75) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $(7,14 \pm 0,33) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. При значении силы тока 20 мА степень разложения сульфанола достигает насыщения, что может говорить о недостатке в растворе активных частиц, участвующих в деструкции вещества. Кинетическая кривая при данных параметрах не описывается законом первого порядка. Рассчитанная энергетическая эффективность при токах 20, 40, 60 мА составила $6,59 \cdot 10^{-4}$, $7,2 \cdot 10^{-4}$ и $4,78 \cdot 10^{-4}$ молекул на 100 эВ соответственно. Роста энергоэффективности не наблюдается по причине того, что константы скоростей процессов растут медленнее, чем мощность разряда. Оптимальным параметром для данных условий обработки (конструкции, начальной концентрации вещества) можно назвать ток разряда 40 мА.

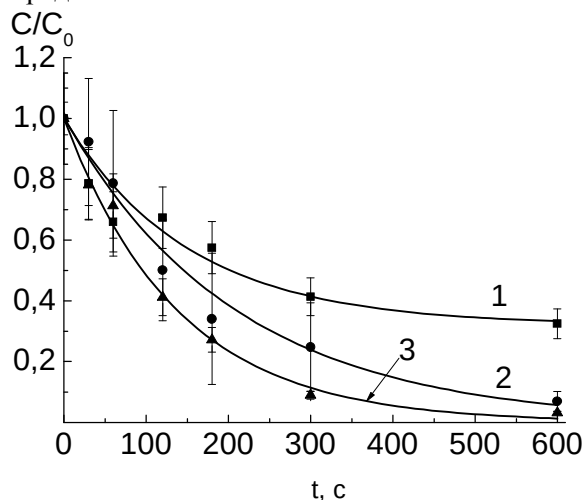


Рис. 2. Кинетика деструкции сульфанола 1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

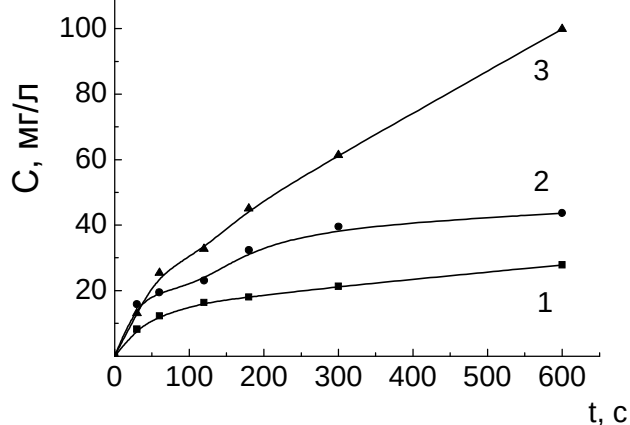


Рис. 3. Кинетика образования пероксида водорода 1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

Было исследовано качественное и количественное содержание продуктов деструкции в обработанных растворах. Показано, что наибольшее влияние изменение

силы тока оказывает на образование пероксида водорода под действием разряда. При увеличении силы тока от 20 до 60 мА концентрация H_2O_2 возрастает более чем в 3 раза (рис. 3).

Измеренная концентрация формальдегида показана на рисунке 4. Наблюдается пик зависимости концентрации вещества от времени обработки при токе 40 и 60 мА при времени обработки около 100 с. Такой характер кинетической кривой свидетельствует о протекании конкурирующих процессов образования и гибели формальдегида. При токе 20 мА концентрация формальдегида плавно увеличивается с увеличением времени обработки и достигает насыщения.

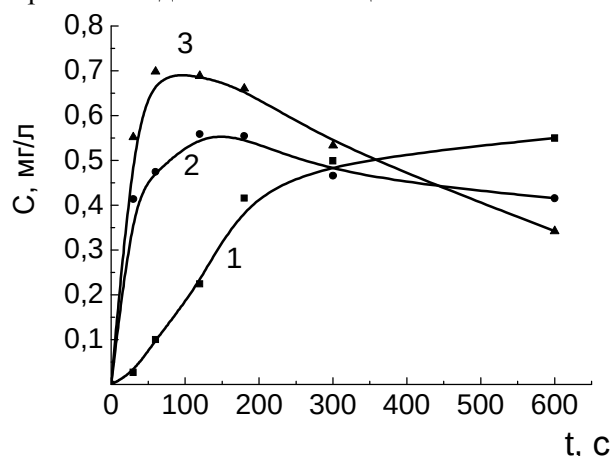


Рис. 4. Кинетика образования формальдегида 1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

Кинетика образования нитрат-, нитрит-, сульфат-ионов подобна для всех исследуемых значений тока разряда (рис. 4-8).

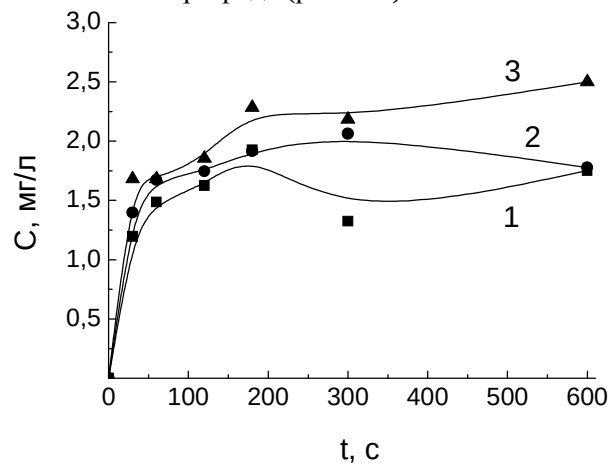


Рис. 5. Кинетика образования сульфат-ионов 1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

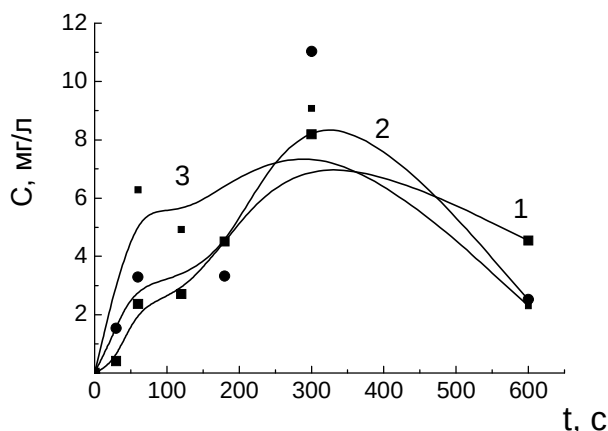


Рис. 6. Кинетика образования нитрат-ионов
1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

Нитрит-ионы, накапливаясь в начальный момент времени, предположительно расходуются на образование нитрат ионов по приведенной схеме.

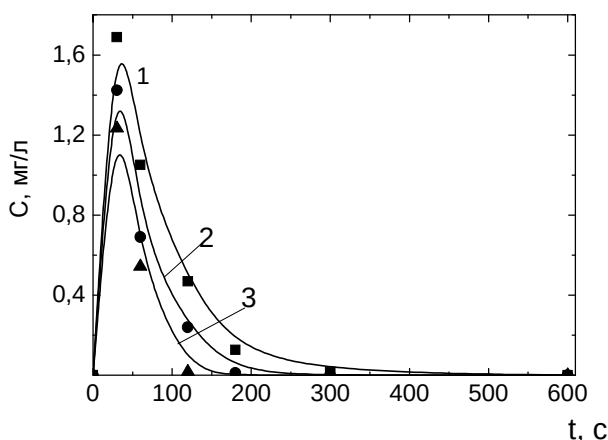
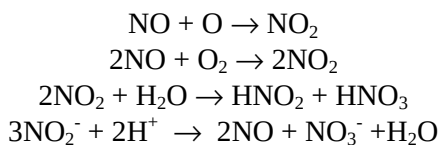


Рис. 8. Кинетика образования нитрит-ионов
1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

Экспериментально измеренный pH необработанного раствора сульфенола составляет $\sim 5,3$ и при минимальных временах обработки резко снижается, достигая при времени 600 с значения ~ 3 при всех токах разряда (рис. 9). Кислотность среды объясняется присутствием в растворе органических и неорганических (серной, азотной) кислот.

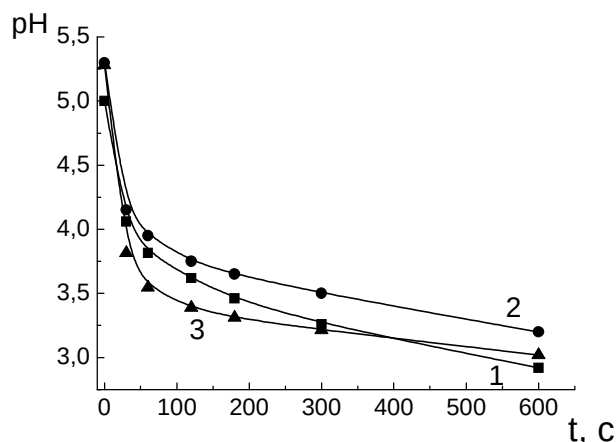


Рис. 9. Зависимость pH от времени обработки 1) $I=20$ мА, 2) $I=40$ мА, 3) $I=60$ мА.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 14-02-01113 А.

Библиографический список

1. Yan J.H., Du Ch.M., Li X.D., Cheron B.G., Ni M.J., Cen K.F. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2006**. V. 26. P. 31.
2. Wang L. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2009**. V. 29. P. 241.
3. Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2012**. V. 32. N. 4 P.703;
4. Исакина А.А., Шутов Д.А., Коновалов А.С., Борисов А.В., Бобкова Е.С., Рыбкин В.В. // *Изв. Высш. Учебн. Завед. Химия и Хим. Технол.* **2012**. Т. 55. № 11. С. 35;
5. Шутов Д. А., Исакина А. А., Коновалов А. С., Бобкова Е. С. // *Химия высоких энергий.* **2013**. Т. 47. № 4. С. 323/

Закономерности деструкции фенола под действием диэлектрического барьерного разряда в кислороде

The kinetic behavior of phenol destruction under oxygen dielectric barrier discharge

Исакина А.А., Бобкова Е.С., Шишкина А.И., Кузнец Н., Морев А.М.

Bobkova E.S., Isakina A.A., Shishkina A.I., Kuznecz N., Morev A.M.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7. E-mail: isakina@isuct.ru*

Kinetics of phenol destruction under atmospheric pressure dielectric barrier discharge in oxygen was investigated. The discharge current was varied from 0.144 to 0.56 mA. It was shown that phenol decomposition leads to carboxylic acids, formaldehyde and carbon dioxide formation. Effective rate constants and energetic efficiencies were calculated.

Введение

В настоящее время активно исследуются возможности применения методов плазмохимической очистки водных растворов от органических загрязнений. Данные методы эффективны и не требуют применения дополнительных реактивов. Известны работы, посвященные исследованию процессов деградации широкого спектра веществ (производных бензола, фенола и его производных, СПАВ) с использованием различных типов разрядов: диэлектрического барьерного (ДБР), тлеющего, стримерного, диафрагменного и скользящей дуги [1-3].

Результаты и их обсуждение

Для генерации ДБР использовалась экспериментальная установка, описанная ранее в [4]. Реактор представлял собой трубку из пирексового стекла, внутри которой коаксиально располагался электрод из алюминиевого сплава диаметром 8 мм. Электрод покрывался гидрофильным материалом, по которому под действием силы тяжести стекал исследуемый раствор. Длина зоны разряда составляла 12 см. Время контакта раствора с зоной разряда изменялось от ~2 до 12 с. Среднеквадратичный ток разряда изменялся в пределах от 0.144 до 0.56 мА. При этом мощность увеличивалась от 0.5 до 4 Вт. Объектом исследования являлись водные растворы фенола $C_0 = 5.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Концентрации фенола и альдегидов в обработанном растворе определялись флуорометрически (спектрофлуориметр Флуорат-02). Фенол экстрагировался бутилацетатом с рекстракцией водой и подкислением. Для альдегидов люминесцирующее соединение получали по реакции с 1,3-циклогександионом в присутствии

ионов аммония. Концентрацию кислот определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Hitachi U-2001) ($\lambda = 400$ нм). Окрашенные растворы получали в результате реакции кислот с м-ванадатом аммония. Для анализа газовой фазы на содержание CO_2 использовали титриметрический метод.

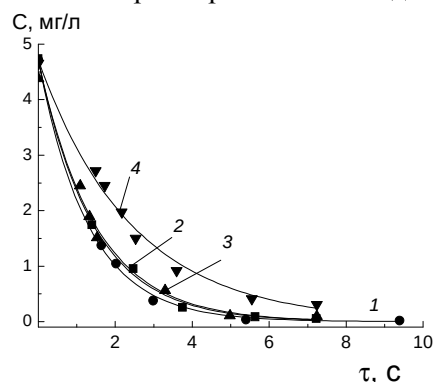


Рис. 1. Кинетика деструкции фенола при токах 0.56 мА (1), 0.38 мА (2), 0.28 мА (3) и 0.144 мА (4). Линии - результат обработки по уравнению первого кинетического порядка.

На рис. 1 приведены зависимости концентрации фенола от времени контакта раствора зоной разряда для исходной концентрации раствора $5.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и токов разряда 0.144, 0.28, 0.38, 0.56 мА. Максимальная степень деструкции (~99%) достигалась при токе разряда 0.56 мА и времени контакта раствора с зоной разряда 10 с. Снижение значения силы тока (вложенной мощности) приводило к снижению эффективности разложения фенола (при токе 0.144 мА удается достигнуть 93%-ной деструкции).

В пределах погрешности эксперимента во всех случаях кинетические кривые можно было описать законом первого кинетического порядка по концентрации фенола (коэффициент

корреляции не ниже 0.95). Такая зависимость должна наблюдаться, если реактор является реактором идеального вытеснения и отсутствуют обратные реакции образования фенола из продуктов его деструкции.

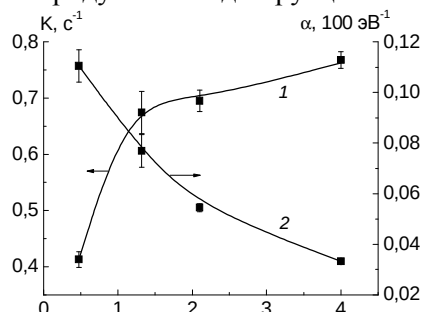


Рис. 2. Эффективные константы скорости деструкции фенола (1) и цена разложения одной молекулы фенола (2) при различной мощности.

Зависимость эффективных констант скоростей процессов, K , от мощности, вкладываемой в разряд, представлена на рис. 2. Их значения возрастают с ростом вкладываемой в разряд мощности. При повышении мощности до 1.3 Вт константа скорости резко возрастает и в дальнейшем слабо почти линейно растёт. Результаты расчета энергетической эффективности разложения фенола, α , определяемой как число разложившихся молекул на 100 эВ вложенной энергии, показаны на рис. 2. Падение эффективности с ростом мощности можно объяснить тем, что скорость разложения увеличивается гораздо медленнее, чем мощность разряда. Оказалось также, что величины кажущихся констант, а, следовательно, и величины α , зависят не только от мощности разряда, но и от начальной концентрации раствора. Так, при времени контакта $\tau=7$ с и мощности 4 Вт степень разложения уменьшалась от ~99% до 40% при увеличении концентрации от $5.3 \cdot 10^{-5}$ до $1.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Показано, что продуктами разложения фенола являются карбоновые кислоты (рис. 3). Ход кинетических кривых показывает, что кислоты подвергаются дальнейшим превращениям с образованием альдегидов (рис. 4), которые далее трансформируются в CO_2 (рис. 5). Изменение pH раствора (рис. 4.) не противоречит изменениям в концентрации кислот. Такая ситуация является нетипичной для химии органических соединений, поскольку кислоты получаются в результате окисления альдегидов. Но в данном случае надо иметь в виду, что в состав активных частиц, образующихся в растворе, входят не только окислители, например, $\cdot\text{OH}$, но и восстановители, атомы H. Например, при разложении муравьиной кислоты вполне возможна следующая схема образования формальдегида:

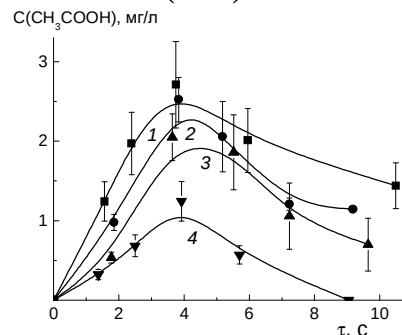
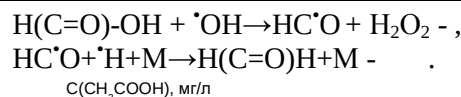


Рис. 3. Кинетика образования карбоновых кислот (в пересчёте на уксусную) при токах разряда 0.56 (1), 0.38 (2), 0.28 (3) и 0.144 мА (4).

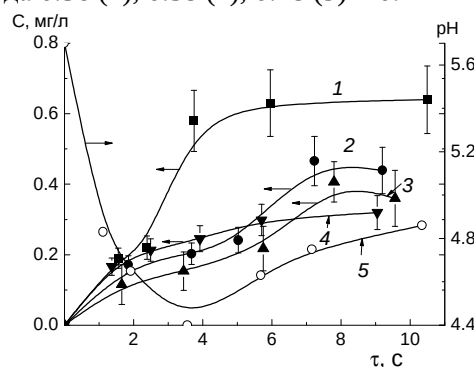


Рис. 4. Кинетика образования альдегидов (в пересчете на формальдегид) при токах разряда 0.56 (1), 0.38 (2), 0.28 (3) и 0.144 мА (4) и pH раствора (при 0.56 мА) (5).

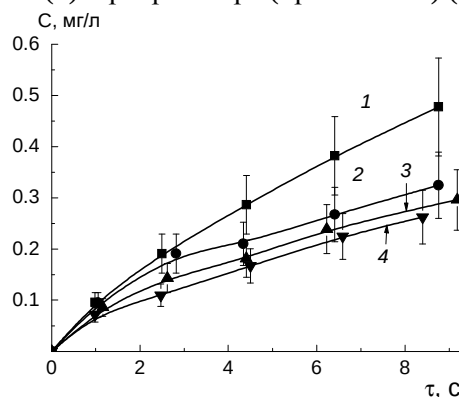


Рис. 5. Кинетика образования диоксида углерода при токах разряда 0.56 (1), 0.38 (2), 0.28 (3) и 0.144 мА (4). $C_0=5.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Библиографический список

1. Yang Y., Cho Y.I., Friedman A. *Plasma discharge in liquid: water treatment and applications*. CRC Press, Boca Raton. 2012 209 p.
2. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. № 6. С. 3.
3. Zhang J., Chen J., Li X. // *J. Water Resource and Protection*. 2009. Vol. 2. № 2. P. 99.
4. Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Process*. 2012. V. 32. N. 4 P.703.

Параметры и состав плазмы HBr и бинарных смесей HBr + Ar, He, N₂ в условиях ВЧ индукционного разряда

Plasma parameters and composition in HBr and binary HBr + Ar, He, N₂ gas mixtures under the conditions of rf inductive discharge

Клюшкин А.А., Ефремов А.М.

Klyushkin A.A., Efremov A.M.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7

E-mail: efremov@isuct.ru

The influence of gas mixing ratio in HBr + X, where X = Ar, He or N₂ mixtures on both plasma parameters and densities of plasma active species was analyzed by the combination of plasma diagnostics and plasma modeling. It was shown that the steady-state plasma composition in pure HBr is determined by the atom-molecular reactions. The dilution of HBr by any mentioned gas at constant gas pressure influences the kinetics of electron-impact processes through the changes of mean electron energy and formation-decay balance for charged species.

Введение

Низкотемпературная газоразрядная плазма бромистого водорода (HBr) и смесей на его основе находит широкое применение для размерного структурирования различных поверхностей в технологии микро- и нанoeлектроники [1]. В частности, в работах [2, 3] было установлено, что, по сравнению с традиционно используемыми хлор- и фтор-содержащими газами, плазма чистого HBr и смесей HBr+Ar, He обеспечивают более высокую анизотропию травления моно- и поликристаллического кремния, а также более высокую селективность процесса по отношению к SiO₂, Si₃N₄ и органическим фоторезистам. Смеси HBr-N₂ используются для анизотропного плазменного травления GaAs, AlGaAs и InP, где добавка N₂ снижает шероховатость и способствует сохранению стехиометрического состава обрабатываемой поверхности. Кроме этого, плазма HBr имеет преимущество при ПТ меди, позволяя проводить процесс при менее высоких температурах и обеспечивая тем самым существенное увеличение стойкости фоторезистивных масок.

В настоящее время, достоинства многих плазмообразующих систем, в том числе и бинарных смесей HBr с инертными и молекулярными газами, не используются в полной мере из-за слабой изученности механизмов физико-химических процессов, формирующих стационарный состав и параметры плазмы. Целью данной работы

являлся анализ закономерностей и механизмов физико-химических процессов, формирующих стационарные параметры и состав неравновесной низкотемпературной плазмы HBr и смесей HBr + Ar, He, в условиях индукционного ВЧ (13.56 МГц) разряда.

Методическая часть

а) Экспериментальная установка и диагностика плазмы. Для исследования параметров плазмы в условиях индукционного ВЧ - разряда использовалась установка, описанная в работах [4, 5]. Рабочая камера реактора представляла собой цилиндр из кварца ($r = 16$ см) в защитном медном кожухе. В верхней части камеры располагалось кварцевое окно, отделяющее рабочую зону реактора от медной 3.5-витковой плоской спиралевидной антенны. Для возбуждения разряда антенна подсоединялась к ВЧ 13.56 МГц генератору. Высота рабочей зоны реактора l (расстояние от подложкодержателя до кварцевого окна) составляла 12.8 см.

Диагностика плазмы проводилась с помощью одиночного электростатического зонда Лэнгмюра. Для этой цели использовался аппаратный комплект ESPION (Hidden Analytical), включающий в себя неподвижную зондовую головку и устройство согласования с ЭВМ. Зондовая головка вводилась в реактор через разъемное фланцевое соединение на боковой стенке рабочей камеры и центрировалась в радиальном и осевом направлениях.

б) Моделирование плазмы. Для расчетов параметров и состава плазмы была разработана глобальная (0-мерная) модель, оперирующая величинами, усредненными по объему реактора. Общие подходы к разработке таких моделей подробно изложены в работах [6, 7]. В качестве входных параметров моделирования использовались экспериментальные данные по температуре (средней энергии) электронов T_e и суммарной концентрации положительных ионов n_+ . Алгоритм моделирования базировался на совместном решении следующих уравнений:

- 1) Уравнений химической кинетики образования и гибели отрицательных ионов в виде $R_{da} = R_{ii}$, где R_{da} - скорость диссоциативного прилипания, а R_{ii} - скорость ион-ионной рекомбинации.
- 2) Уравнений химической кинетики образования и гибели положительных ионов в виде $R_{iz} = R_{ii} + R_{dif}$, где R_{iz} - скорость ионизации и R_{dif} - скорость диффузии ионов из объема плазмы на стенку реактора.
- 3) Уравнений химической кинетики образования и гибели нейтральных частиц.
- 4) Уравнения квазинейтральности в виде $n_e + n_- = n_+$.

Константы скоростей процессов под действием электронного удара, необходимые для расчетов по пп. 1) – 3) определялись на основе сечений соответствующих процессов с использованием Максвелловской функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ).

В качестве выходных данных моделирования выступали константы скоростей реакций при электронном ударе, транспортные коэффициенты заряженных частиц, средние по объему плазмы скорости процессов образования и гибели нейтральных и заряженных частиц, их концентрации и потоки на поверхность, ограничивающую объем плазмы.

Результаты и их обсуждение

а) Плазма чистого HBr. На рис. 1 приведены экспериментальные данные по влиянию давления газа и мощности, вкладываемой в плазму, на параметры T_e и n_+ . Снижение T_e с ростом p связано с увеличением частоты столкновений электронов с «тяжелыми» частицами и, как следствие, с ростом потерь энергии при неизменном ($W = \text{const}$) подводе ее от внешнего поля. Аналогичное, но более слабое в количественном плане, поведение зависимости $T_e = f(W)$ также может быть обусловлено незначительным ростом давления газа вследствие его разогрева. Увеличение суммарной концентрации положительных ионов в обоих случаях связано с ростом R_{iz} и

снижением R_{dif} из-за аналогичного поведения частоты диффузионной гибели ионов, которая следует изменению T_e . Значительно более слабый (по сравнению с эффектом мощности) рост n_+ при увеличении давления газа является следствием двух основных причин, а именно: 1) более слабым ростом R_{iz} из-за влияния T_e на константы скоростей ионизации; и 2) увеличением R_{da} , приводящим к росту n_- и, в конечном итоге, к увеличению скорости гибели положительных ионов в процессах ион-ионной рекомбинации.

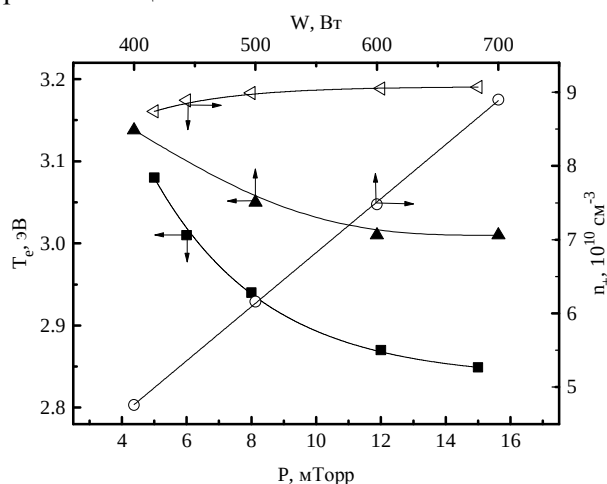


Рис. 1. Зависимости T_e и n_+ от давления газа (при $W = 700$ Вт) и вкладываемой мощности (при $p = 6$ мтор).

Было найдено, что в исследованном диапазоне условий плазма HBr является умеренно электроотрицательной системой с $n_-/n_e > 1$. Эта особенность обуславливает тот факт, что зависимость $n_e = f(p)$ не следует изменению n_+ (рис. 2). Основной причиной такого эффекта является рост R_{da} , который в условиях $R_{da} \approx R_{dif}$ приводит к заметному увеличению скорости гибели электронов в области высоких давлений.

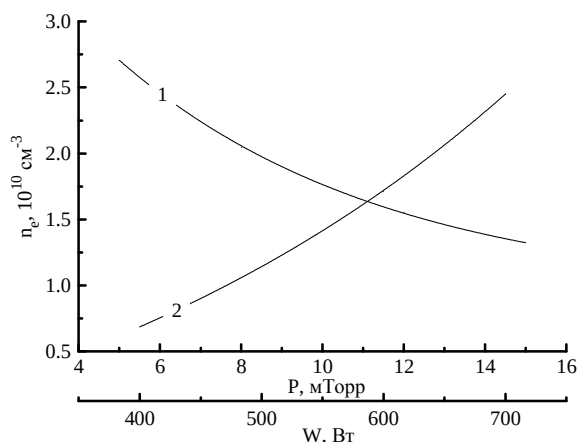


Рис. 2. Зависимости n_e от давления газа (1) и вкладываемой мощности (2). Условия соответствуют рис. 1.

Расчеты показали, что кинетика и стационарные концентрации нейтральных частиц в плазме HBr определяются атомно-молекулярными процессами $\text{Br}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ (R1, $k_1 = 7.3 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$), $\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2$ (R2, $k_2 = 3.7 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$), $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ (R3, $k_3 = 4.5 \times 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$) и $\text{HBr} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}$ (R4, $k_4 = 2.5 \times 10^{-39} \text{ см}^3/\text{с}$). С ростом давления газа скорости R1 и R2 возрастают, что не компенсируется убылью атомов Br по реакциям R3 и R4 из-за низких констант скоростей последних. В то же время, скорости гибели атомов водорода в R1 и R2 превышают скорость их гетерогенной рекомбинации. Это приводит к диспропорционированию концентраций атомов брома и водорода с $n_{\text{Br}} \gg n_{\text{H}}$. Высокие скорости R1 и R2 обеспечивают также выполнение условия $n_{\text{H}_2} \gg n_{\text{H}}$.

Рост давления газа приводит к увеличению концентраций HBr, H_2 , Br_2 и Br, но к снижению концентрации атомов водорода (рис. 3). Причиной последнего эффекта является резкое увеличение скорости гибели этих частиц по механизмам R1 и R2. Увеличение вкладываемой мощности при $p = \text{const}$ сопровождается увеличением концентраций атомарных частиц и снижением концентраций молекул. Это связано с ростом скоростей диссоциации молекул электронным ударом из-за увеличения n_e .

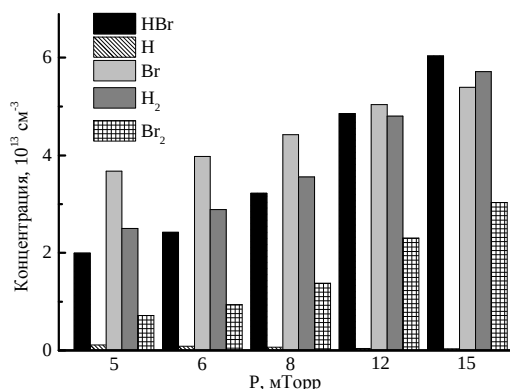


Рис. 3. Зависимости концентраций нейтральных частиц от давления газа при $W = 700 \text{ Вт}$.

а) Плазма смесей HBr + Ar, He, N₂. Эксперименты показали, что разбавление HBr аргоном или гелием в условиях $p = \text{const}$ сопровождается увеличением температуры электронов (рис. 4(а)). Данный эффект связан с изменением ФРЭЭ из-за снижения потерь энергии электронов в неупругих процессах. Значительно более широкий диапазон изменения T_e для смеси HBr + He (2.9–7.3 эВ при 0–100% He по сравнению с 2.9–3.5 эВ при 0–100% Ar) связан с тем, что пороговые энергии процессов электронного возбуждения и ионизации для атомов гелия значительно выше, чем для атомов аргона. Напротив, варьирование начального состава

смеси в системе HBr + N₂ не приводит к заметным изменениям T_e . Причина этого заключается в том, что азот, как и HBr, является молекулярным газом, для которого характерны вращательная и колебательная степени свободы. Поэтому с увеличением доли N₂ в исходной смеси снижение потери энергии электронов на возбуждение молекул HBr практически полностью компенсируется аналогичными процессами для N₂. Во всех смесях константы скоростей процессов под действием электронного удара, для которых выполняется условие $\varepsilon_{th} \geq 3/2 T_e$ (где ε_{th} - пороговая энергия процесса), следуют поведению T_e .

Суммарная концентрация положительных ионов возрастает при разбавлении HBr аргоном, но снижается при аналогичном варьировании состава смесей в системах HBr + He и N₂. Такое различие в поведении n_+ связано с различиями суммарных скоростей ионизации электронным ударом. В частности, так как He и N₂ являются трудно ионизуемыми частицами (высокие пороговые энергии, низкие сечения ионизации), константы скоростей их ионизации много меньше, чем для HBr. Поэтому увеличение доли второго газа в смесях HBr + He и N₂ приводит к снижению суммарной скорости ионизации и, соответственно, концентрации ионов. Напротив, в смеси HBr + Ar имеет место рост суммарной скорости ионизации.

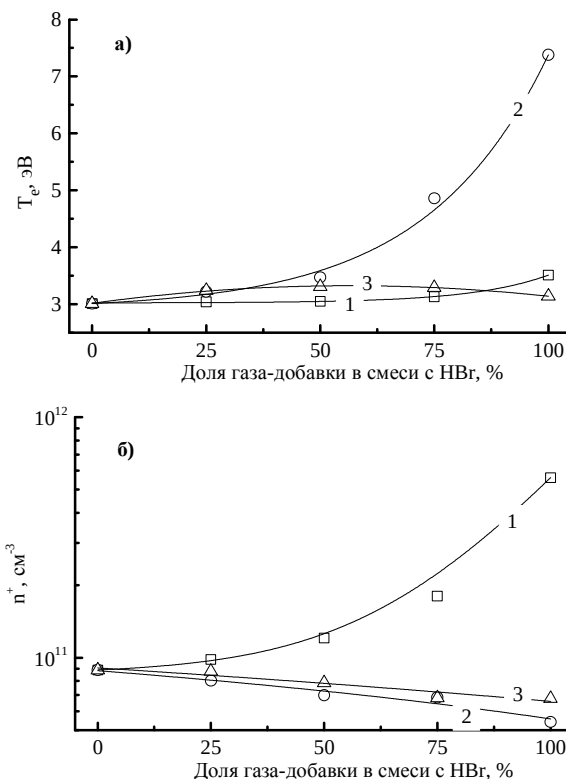


Рис. 4. Влияние начального состава смесей HBr + Ar (1), He (2) и N₂ (3) на температуру электронов (а) и суммарную концентрацию положительных ионов (б) при $p = 6 \text{ мТорр}$, $W = 700 \text{ Вт}$.

Расчёты показали, что увеличение доли второго газа в смеси с HBr во всех случаях приводит к снижению эффективности гибели электронов. Во-первых, имеет место снижение скорости диссоциативного прилипания электронов, которое в исследованных системах обеспечивается только молекулами HBr и Br₂. Во-вторых, снижение n_- и параметра n_-/n_e обеспечивают уменьшение коэффициента диффузии электронов из-за изменения режима диффузии от свободного к амбиполярному. В смесях HBr + He и N₂ этот эффект компенсирует падение скорости ионизации, так что величина n_e слабо возрастает с ростом доли второго газа (рис. 5). Естественно, что в смеси HBr + Ar рост n_e является значительно более резким из-за сочетания снижения скорости гибели электронов и роста скорости ионизации.

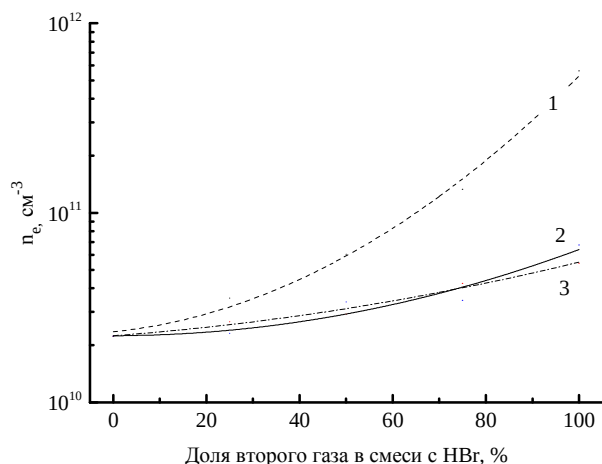


Рис. 5. Зависимости n_e от начального состава смесей HBr + Ar (1), He (2) и N₂ (3) при $p = 6$ мтор, $W = 700$ Вт.

При анализе состава нейтральной компоненты плазмы было найдено, что поведение концентраций нейтральных частиц в смесях переменного начального состава определяется изменением кинетики инициирования распада молекул HBr при электронном ударе (рис. 6(a)) – пример для смеси HBr + Ar). Процессы ступенчатой диссоциации с участием возбужденных частиц газов-добавок не эффективны. Немонотонное изменение n_H связано с конкуренцией процессов снижения скорости образования этих частиц при диссоциации HBr и скорости гибели по механизмам R1 и R2. Разбавление HBr аргоном сопровождается максимальным ростом эффективности диссоциации молекул при электронном ударе, характеризуемой параметром $k_{dis}n_e$, где k_{dis} – константа скорости диссоциации. Поэтому для этой системы имеет место максимальное отклонение зависимости n_{Br} от начального состава смеси от

простого концентрационного эффекта, определяемого долей HBr в плазмообразующем газе (рис. 6(б)). Для остальных систем, с ростом степени разбавления HBr вторым газом, величина n_{Br} снижается практически линейно.

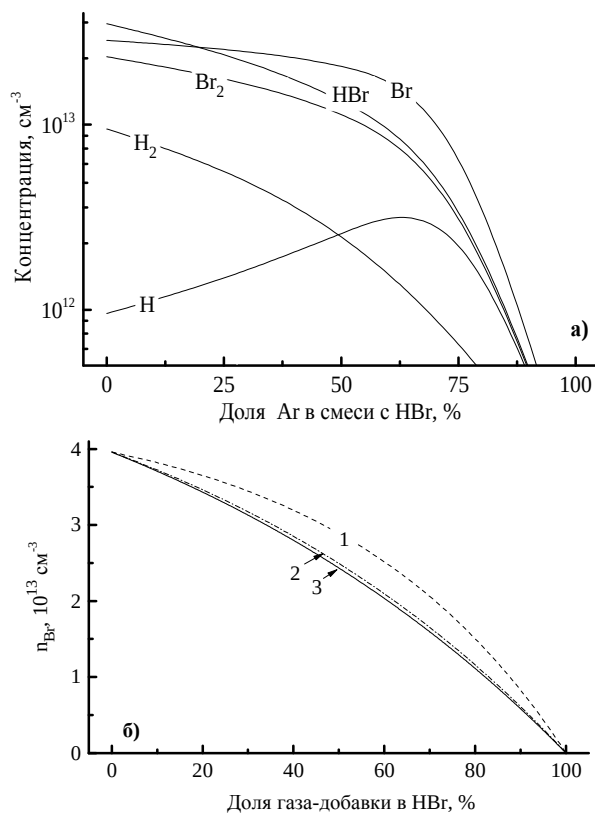


Рис. 6. Влияние начального состава смесей HBr + Ar (1), He (2) и N₂ (3) концентрации нейтральных частиц при $p = 6$ мтор, $W = 700$ Вт.

Библиографический список

1. Айнспрук Н., Браун Д. // Плазменная технология в производстве СБИС / М.: Мир, 1987. 420 с.
2. Layadi N, Colonell J.I., Lee J. // Bell Labs Tech. Journal. 1999. V. 4. P. 155.
3. Mahorowala A.P., Sawin H.H., Jones R., Labun A.H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20. P. 1055.
4. M. Kim, N.-K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, A. Efremov, and K.-H. Kwon, Microelectronic Engineering 85. 2008. 348.
5. A. Efremov, B. G. Choi, S. Nahm, H. W. Lee, N.-K. Min, and K.-H. Kwon, J. Korean Phys. Soc. 52. 2008. 48.
6. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg // Principles of plasma discharges and materials processing / John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
7. C. Lee and M. A. Lieberman // J. Vac. Sci. Technol. A 13. 1995. 368.

Исследование воспламенения водородно-кислородных смесей с использованием химического генератора синглетного кислорода

Study of ignition of hydrogen-oxygen mixtures using the generator of singlet oxygen

Вагин Н.П.¹, Кочетов И.В.², Напартович А.П.^{1,2}, Юрышев Н.Н.¹

Vagin N.P., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshv N.N.

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,

¹ 117924, Москва, Ленинский пр-т, 53, E-mail: yuryshv@sci.lebedev.ru

² ГИЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований", 142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушковых, владение 12, E-mail: kochet@triniti.ru

An impact of singlet delta oxygen, $O_2(a^1\Delta_g)$, produced by the chemical generator on length of the spontaneous inflammation of the hydrogen - oxygen mixture flow was studied. A satisfactory agreement was achieved between measured and calculated ignition length values at gas temperature (700-800) K and pressure about 10 Torr.

Введение

Влияние синглетного кислорода (электронно-возбужденных молекул кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$) на скорость воспламенения водородно-воздушной смеси изучалось теоретически в работах [1-2]. В работе [3] сообщается о результатах эксперимента по иницированию горения смеси H_2 - O_2 за счёт генерации в разряде синглетного кислорода (СК) с максимальной концентрацией 6 %. Такая концентрация достигалась при весьма больших энерговкладах, что неизбежно приводит к диссоциации молекулярного кислорода и образованию озона. Авторы работы [3] предпринимали специальные меры по устранению атомарного кислорода, но, на наш взгляд, вопрос о влиянии атомов кислорода на горение остается открытым.

В работе [4] проведены детальные двумерные расчёты для условий работы [3]. Рассчитывались характеристики тлеющего разряда в рамках двумерной (по радиусу и вдоль потока), в результате чего на выходе были найдены концентрации основных активных компонент, включая атомы кислорода, СК и озон. Далее, в дрейфовой трубке и реакторе рассчитывалось самовоспламенение смеси. Численно решались нестационарные уравнения Навье-Стокса, включающие в себя эффекты сжимаемости, конвекции, диффузии, теплопроводности, вязкости, вместе с уравнениями химической кинетики. Отдельно было исследовано влияние озона и атомарного

кислорода на время воспламенения водородно-кислородной смеси.

Отметим также, что в работах [5-6] была предложена модель горения для описания влияния СК на воспламенение метан – воздушной смеси. В этих работах рассчитывались скорость распространения пламени и время индукции в зависимости от концентрации синглетного кислорода. В кинетической модели использовались отобранные авторами значения констант скоростей для химических реакций с участием $O_2(a^1\Delta_g)$, и $O_2(b^1\Sigma^+_g)$ с CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_4 . Модель была адаптирована к условиям сравнительно высоких температур ($T > 1600$ K).

В недавно опубликованной работе [7] выполнен детальный квантово-механический расчет констант скоростей химических реакций с участием СК, сделан вывод о высокой чувствительности результатов к выбираемым каналам промежуточных реакций.

Экспериментальное исследование влияния СК совместно с озоном на скорость фронта пламени горения C_2H_4 с воздухом описано в докладе S. Williams [8]. В эксперименте использовалось возбуждение потока СВЧ разрядом. При мощности разряда 80 Вт зарегистрировано изменение скорости пламени на (2-3)%.

Электроразрядные генераторы могут представлять практический интерес для иницирования горения. Однако, поскольку они производят наряду с СК атомарный кислород и

озон, представляет интерес провести аналогичные измерения с источником СК, производящим чистый СК. Одним из таких источников является химический генератор синглетного кислорода на основе реакции хлорирования водного щелочного раствора перекиси водорода. Барботажный генератор такого типа широко использовался в работах по созданию химического кислородно-иодного лазера [9]. Насколько нам известно, до настоящего времени эксперименты по горению с использованием химически получаемого СК не проводились.

Настоящая работа посвящена проверке этой возможности и отработке методики применения химического генератора СК для подобных исследований на примере водородно-кислородной смеси.

Экспериментальная установка

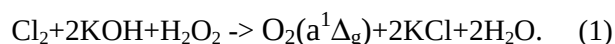
Исследование влияния электронного возбуждения окислителя на воспламенение водород-кислородной смеси выполнялось путем измерения длины воспламенения при вариации ее температуры, состава и давления. Эксперимент проводился в проточном реакторе длиной 50 см, выполненном из плавленого кварца. На поверхность трубы реактора накладывался слой асбеста, затем наматывалась нихромовая проволока, закрываемая еще одним слоем асбеста. Полная длина нагреваемой части составляла 40 см. Асбестовый слой имел щель вдоль трубки реактора, что позволяло визуально регистрировать свечение исследуемой смеси. Для измерения температуры газа в реакторе под внутренний слой асбеста на расстоянии 5 см от начала намотки нагревателя помещался спай хромель-алюмелевой термопары, сигнал которой регистрировался мультиметром Fluke 80 Series V. Нагреватель запитывался через ЛАТР от сети для изменения температуры.

При зажигании смеси в области горения наблюдалось желтое свечение, обусловленное, как показали спектральные измерения, излучением натрия, осажденного на внутренней поверхности реактора. Расстояние от начала нагревателя до начала свечения принималось за длину воспламенения. Для интенсификации указанного свечения внутренняя поверхность трубки промывалась раствором поваренной соли.

В экспериментах использовались технические газы: водород, кислород и хлор. Никакой специальной очистки указанных газов не проводилось. Смеси необходимого состава приготавливались путем вариации расхода компонентов, контролируемого ротаметрами

марки РМФ (кислород и хлор) и РМ (водород). Для обеспечения постоянства давления на входе ротаметров газы подавались из мягких резервуаров, изготовленных из полиэтиленовой пленки.

Возбужденный кислород получался в реакции хлорирования щелочного раствора перекиси водорода в химическом генераторе барботажного типа, применяемом ранее в исследованиях химического кислородно – иодного лазера [9]. Газо-жидкостную брутто реакцию, происходящую в химическом генераторе синглетного кислорода, можно записать в виде:



Согласно этой реакции количество получаемого синглетного кислорода пропорционально расходу молекулярного хлора с учётом его тушения внутри реактора.

Концентрация СК определялась на выходе из генератора СК по сигналу люминесценции СК на длине волны 1.27 мкм в режиме с известным выходом СК. Доля СК в экспериментах на входе в реактор полагалась равной значению на выходе из генератора СК, так как время жизни молекул СК заметно больше, чем время его транспортировки к реактору.

На выходе барботажного химического генератора, как правило, присутствуют пары воды. Сравнение давлений в реакторе при одинаковом расходе газов для случая сухого и заряженного генератора показывает наличие паров воды с давлением порядка 0.75 Торр. Расчеты, выполненные для этих условий, показали, что длина воспламенения растёт линейно с увеличением начальной концентрации воды. Для концентрации воды 7.5% длина воспламенения увеличивается на 15% по сравнению с сухим потоком газа.

В режимах работы химического генератора синглетного кислорода, использованных в лазерных экспериментах, наблюдалось практически полная переработка хлора в кислород. В настоящих экспериментах расходы хлора заметно выше. Для исследования возможного влияния непрореагировавшего хлора на длину воспламенения были выполнены эксперименты с принудительным добавлением в поток малых количеств хлора, не более 0.1% от общего расхода. Было обнаружено, что его наличие не влияет на время воспламенения.

Теоретическая модель

Оценка числа Рейнольдса для условий эксперимента дает величину несколько сотен. При столь малых числах Рейнольдса течение газовой смеси в трубке является пуазейлевским, в котором скорость заметно меняется по радиусу трубки. При этом время перемешивания компонент газа по сечению за счет диффузии мало. Характерное время диффузии порядка 1 мс, что значительно меньше времени пребывания порции газа в зоне нагрева.

Это означает, что газ быстро перемешивается по сечению трубки, и можно пользоваться однородной моделью, где скорость движения порции газа $\bar{u}$ определяется из условия заданного расхода $Sr\bar{u} = q$, где S – площадь трубки и q – расход газа. В условиях эксперимента скорость газа составляла 20–40 м/с.

Оценка времени установления радиального профиля температуры дает величину 0.5 мс. Мощность нагрева смеси газа электрическим нагревателем составляла 100-200 Вт и была одного порядка с мощностью тепловыделения за счет сгорания водорода в случае его воспламенения.

При проведении расчётов использовалась программа Chemical Workbench (CWB 4.0.9150, www.kintech.ru) [10]. Механизм воспламенения водородно-кислородных смесей взят из работы [4]. Расчеты проводились в предположении $P = \text{const}$, время воспламенения смеси было определено по максимуму концентрации электронно-возбужденных состояний атомов H, что обосновано совпадением времени воспламенения, рассчитанного по максимуму производной в скорости роста поступательной температуры газа, с моментом достижения максимума в свечении возбужденных атомов H.

Для верификации, используемой нами модели были проведены расчёты для условий работы [3] в отсутствие СК. Начальную температуру газовой смеси в этом случае мы задавали в соответствии с рекомендацией [11], т. е. равной 775 К. Длина воспламенения в наших расчётах (50 см) хорошо согласуется с экспериментальным значением [3].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В эксперименте входное давление газа менялось в диапазоне (6 – 13) Торр, а температура газа в диапазоне 730 – 800 К.

На Рис. 1 показано свечение воспламенившейся смеси O_2-H_2 в случае отсутствия СК (Рис. 1а) и когда он присутствует (Рис. 1б). Поток газа направлен слева направо. Наличие СК приводит к заметному уменьшению длины воспламенения.

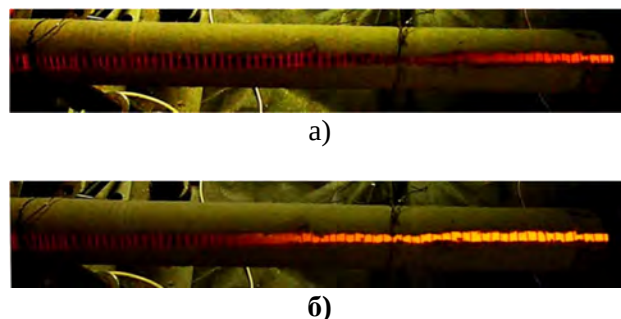


Рис. 1. Воспламенение водородно-кислородной смеси: а) – без синглетного кислорода; б) – с синглетным кислородом.

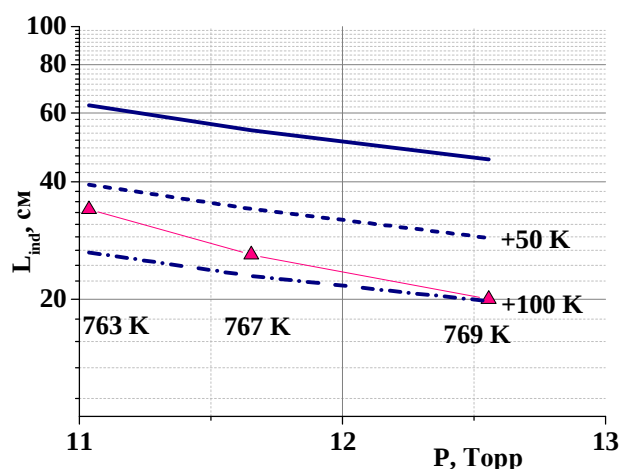


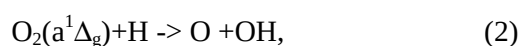
Рис. 2. Зависимость длины воспламенения от давления газовой смеси. $H_2:O_2=1:1$.

На Рис. 2 приведено сопоставление измеренных (треугольники, соединенные тонкими линиями) и расчетных длин воспламенения в зависимости от давления для смеси $H_2:O_2=1:1$. Под экспериментальными точками цифрами указана температура, измеряемая термопарой на входе в реактор. Как показано в экспериментальной работе [3] и в расчетах [4], температура нереагирующего газа после входа в реактор с нагревом через стенку трубки устанавливается на довольно большой длине. Термопара в нашем реакторе находится на небольшом расстоянии от начала нагревающей спирали вниз по потоку газа (около 5 см). В этом месте температура газа заметно меньше, чем её установившееся значение. Чтобы учесть этот эффект, были проведены расчёты, как для температуры, равной измеренной, так и увеличенной на 50 и

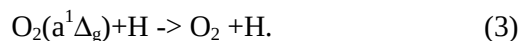
100 К. Сплошная линия соответствует расчету с начальной температурой, соответствующей измеренной термопарой. Пунктирная линия - начальная температура в расчете увеличена на 50 К, штрихпунктирная линия - начальная температура увеличена на 100 К.

Сопоставление расчетных длин воспламенения с измеренными на **Рис. 2** показывает, что, если в расчетах начальную температуру газа положить на 75 К больше, чем измеренное термопарой, то наблюдается удовлетворительное согласие измеренных и расчетных величин длин воспламенения.

Соотношение между реакционным (2) и пассивным (3) каналами реакции точно не известно:



и



Следуя работе [4], мы взяли следующие константы скоростей для этих двух реакций:

$$K_2 = 5 \cdot 10^{-12} \cdot e^{\frac{2350}{T}} \quad \text{и} \quad K_3 = 6 \cdot 10^{-11} \cdot e^{\frac{2350}{T}},$$

(см³/с), соответственно.

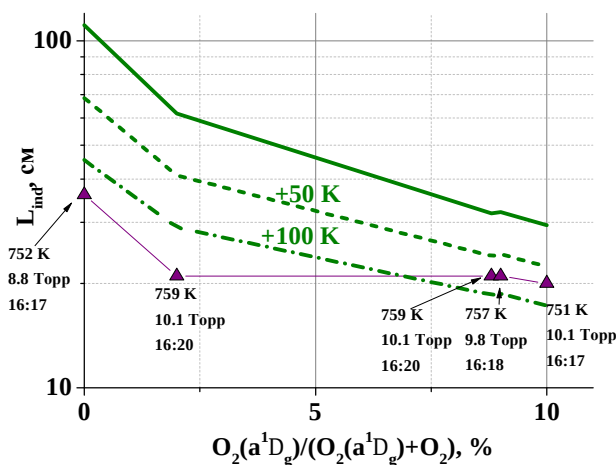


Рис. 3. Зависимость длины воспламенения от доли синглетного кислорода.

Расчётная зависимость длины воспламенения от концентрации СК приведена на **Рис. 3**. Треугольники, соединенные тонкими линиями, - результаты измерений. Сплошная, пунктирная и штрихпунктирные линии - результаты моделирования. Под экспериментальными точками указаны расход газов, их давление, и температура.

Видно, что при увеличении начальной температуры на 75 К экспериментальные данные при концентрации СК выше 7.5% удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ №13-02-00303-а).

Библиографический список

1. Starik A.M., Titova N.S., Bezgin L.V. and Kopchenov V.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol.41. p.125210.
2. Popov N.A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. Vol.20. p.045002.
3. Smirnov V.V., Stelmakh O.M., Fabelinsky V.I., Kozlov D.N., Starik A.M. and Titova N. S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol.41. p.192001.
4. Chukalovsky A.A., Klopovsky K.S., Liberman M.A., Mankelevich Yu.A., Popov N.A., Proshina O.V., Rakhimova T.V., // Combust. Sci. Technol. 2012. Vol.184. p.1768.
5. Старик А.М., Титова Н.С. // ЖТФ. 2004. Т.74. p.15.
6. Starik A.M., Kozlov V.E., Titova N.S. // Combustion and Flame. 2010. Vol.157. p.313.
7. Lebedev A.V., Deminsky M.A., Zaitzevsky A.V., Potapkin B.V. // Combustion and Flame. 2013. Vol.160. p.530.
8. Williams S. // AFOSR Plasma Theme Review. 2009, Orlando, Florida.
9. Вагин Н.П., Карапетян Д.Г., Коношенко А.Ф., Крюков П.Г., Пазюк В.С., Томашов В.Н., Юрышев Н.Н. // Труды ФИАН. 1989. Т.194, с.114.
10. Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., Potapkin B. // Comput. Mater. Sci. 2003. Vol.28. P.169.
11. Starik A.M., Titova N.S., Sharipov A.S. // Deflagrative and Detonative Combustion ed G. D. Roy and S. M. Frolov. 2010. (Moscow: Torus Press) P.19.

Влияние квантовых поправок к константам скоростей реакций на время теплового воспламенения водородно-воздушных смесей

The influence of quantum corrections to reaction rate constants on the time of heat ignition of hydrogen-air mixtures

Кочетов И.В., Напартович А.П., Петрушевич Ю.В., Старостин А.Н., Таран М.Д.

Kochetov I.V., Napartovich A.P., Petrushevich Yu.V., Starostin A.N., Taran M.D.

ГНЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований"

142190 г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиновых, владение 12

E-mail: kochet@triniti.ru

The influence of the quantum corrections for the rate constants of the chemical reactions on the spontaneous ignition time of hydrogen-containing mixtures was studied. It is shown that at high pressures (30-100 atm) and relatively low temperatures (700-900 K) introduction of quantum corrections to rate coefficient for reaction $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ leads to better agreement between the predicted ignition time of hydrogen containing mixtures and published results of measurements.

Введение

В работах [1-5] было показано, что экспериментально измеренные времена воспламенения водородно-кислородных и водородно-воздушных смесей при высоких давлениях (более 10 атм) заметно меньше, чем предсказываемые в расчетах. Для объяснения этого явления в работе [1] предлагался механизм ускорения воспламенения, связанный с образованием колебательно-возбужденного кислорода. В работах [2, 3] предлагался механизм ускорения воспламенения, связанный с десорбцией атомарного кислорода с металлических стенок камеры. Эффект основан на том, что реакционная способность атомарного кислорода гораздо выше, чем молекулярного. Уменьшение времени воспламенения в [4] авторы объясняют наличием пылевых частиц.

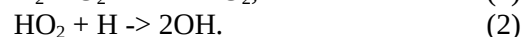
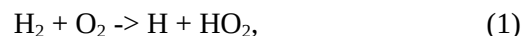
В работе [5] расхождение во времени воспламенения между теорией и экспериментом при невысокой начальной температуре газа и сравнительно невысоких давлений в ударных трубах объяснялся небольшим конструкционно обусловленным ростом давления.

Однако все перечисленные эффекты не позволили единым образом объяснить имеющиеся экспериментальные данные для воспламенения водорода в воздухе или кислороде при высоком давлении газа.

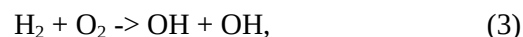
Следует отметить, что до сих пор сохраняется неопределённость в определении основных каналов реакций и, соответственно,

информация о скоростях промежуточных реакций недостаточно надёжна. В частности, для горения смеси H_2 и O_2 имеются различные кинетические модели, которые традиционно называются механизмами горения (см. [6] и цитируемую там литературу).

Отметим, что в литературе нет единого мнения по поводу основных каналов окисления водорода. Существует точка зрения, что эта реакция протекает в две стадии:



В работе Н. Н. Семёнова [7] был введен процесс:



как одностадийный с энтальпией реакции 18.8 ккал/моль и с константой скорости, которая была им определена в узком температурном диапазоне (750÷800) К (см. Рис. 1).

Фундаментальный механизм ускорения воспламенения водородно-воздушных смесей при высоких давлениях и сравнительно низких температурах был впервые предложен в работе [8]. Этот механизм опирается на появление степенного "хвоста" в функции распределения молекул по кинетической энергии в области высоких энергий. Возникновение степенного хвоста вызвано квантовой неопределённостью

энергии частицы, испытывающей частые столкновения. Появление степенных хвостов, в отличие от экспоненциальной зависимости в распределении Максвелла, может привести к росту величины константы скорости химической реакции. В работе [8] приводятся формулы для вычисления поправок к константам скоростей экзотермических реакций в зависимости от температуры и давления газовой смеси. Эти поправки растут с увеличением давления и уменьшением температуры газа. Их роль может стать существенной даже в условиях, когда применимо приближение парных столкновений, т. е. при $Nr_0^3 \gg 1$ (где N - концентрация молекул, r_0 - эквивалентный радиус молекулы).

Согласно [8] квантовые поправки велики для констант скоростей химических реакций с большой высотой энергетического барьера (энергией активации). Реакция (3) удовлетворяет этому требованию. Отдельное исследование подтвердило, что наибольшее влияние на процесс воспламенения оказывает квантовая поправка для константы скорости реакции (3). В настоящей работе методом численного моделирования изучено влияние найденной квантовой поправки на время воспламенения смесей водорода с воздухом при высоких давлениях и сравнительно низких температурах.

Константы скорости реакции $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$

В работе [8] показано, что основной реакцией, квантовая поправка к которой вносит наибольший вклад в ускорение воспламенения, является эндотермическая реакция (3).

На Рис. 1 приведены зависимости константы скорости реакции (3) от температуры газа, взятые из работ [7-15] и базы данных NIST [16]. Анализ литературных данных показывает, что разброс экспериментально измеренных значений константы скорости этой реакции в широком диапазоне температур составляет около двух порядков. В таблице 1 приведены значения параметров для формулы, аппроксимирующей зависимость константы скорости прямой реакции (3) от температуры газа, и ссылки на литературные источники. Заметим, что все имеющиеся экспериментальные данные указывают на высокую энергию активации этой реакции 39 – 48 ккал/моль.

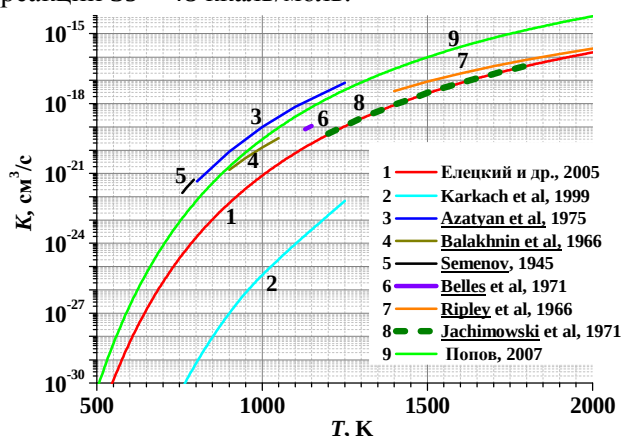


Рис. 1. Зависимости констант скоростей реакции $H_2 + O_2 \Rightarrow 2OH$ от температуры.

Подчеркнуты ссылки, где приводятся экспериментальные результаты. Расшифровка ссылок приведена в таблице.

Таблица. Значения параметров в выражении для константы скорости реакции $H_2 + O_2 \Rightarrow 2OH$,

$$k(T) = A \left(\frac{T}{298} \right)^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, R = 1.9859 \cdot 10^{-3} \text{ ккал/моль} \cdot \text{K}^{-1}.$$

№ п/п	Первый автор и год	A , см ³ /с	n	E_a , ккал/моль	Источник	Ссылка
1	Елецкий и др, 2005	$2.89 \cdot 10^{-11}$		48.1	модель горения	[8]
2	Karkach et al, 1999	$4.15 \cdot 10^{-11}$	0.44	69.1	Квантово-химические расчёты	[9]
3	Azatyan et al, 1975	$3.16 \cdot 10^{-10}$		43.5	эксп.	[10]
4	Balakhnin et al, 1966	$4.17 \cdot 10^{-12}$		39.0	эксп.	[11]
5	Semenov, 1945	$1.32 \cdot 10^{-9}$		45.0	эксп.	[7]
6	Belles et al, 1971	$2.74 \cdot 10^{-12}$		39.0	эксп.	[12]
7	Ripley et al, 1966	$4.17 \cdot 10^{-12}$		39.0	эксп.	[13]
8	Jachimowski et al, 1971	$2.82 \cdot 10^{-11}$		48.15	эксп.	[14]
9	Попов, 2007	10^{-9}		48	модель горения	[15]

Квантовая поправка к константе скорости реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$

На **Рис. 2** показан профиль пути реакции (3). Согласно [8] квантовая поправка к реакции (3) тем больше, чем больше энергия потенциального барьера E_r со стороны экзотермического направления.

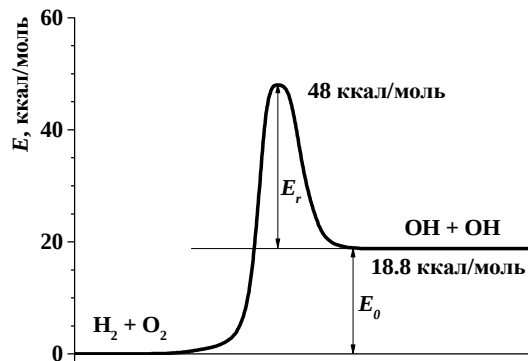


Рис. 2. Профиль пути реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$.

К сожалению, в литературе нет точных данных о высоте барьера реакции E_r . Величина его может быть оценена как энергия активации E_a , входящая в формулу Аррениуса для вычисления константы скорости эндотермической реакции, за вычетом хорошо известной теплоты реакции E_0 ($E_r = E_a - E_0 = 48 - 18.8 = 29.2$ ккал/моль). Как видно из **Таблицы**, величина E_r лежит в диапазоне 20.2 – 51.3 ккал/моль.

Как показано в работе [8], в случае высокой плотности газовой среды, когда длина свободного пробега молекул мала, квантовая механика предсказывает наличие степенной зависимости функции распределения по кинетической энергии в асимптотической области. Наличие степенных “хвостов” в функции распределения молекул по энергиям приводит к квантовым поправкам к константам химических реакций $\tilde{K} = K \cdot d$, где K – константа скорости химической реакции без учета квантовых эффектов, соответствующая низкой плотности газа; d – квантовая поправка, зависящая от химической реакции, давления и температуры газа.

В работе [17] получена более строгая и физически обоснованная, чем в [8], формула для величины квантовой поправки к величинам констант скоростей химических реакций:

$$d = 1 + \frac{1.12P}{(E_r + T)\sqrt{T}} e^{\frac{E_r}{T}} \sum_l y_l \left(s_{0al} \frac{1}{\sqrt{m_a}} \left(\frac{m_b}{m_a + m_b} \right)^{13/22} \left(\frac{m_a + m_l}{m_l} \right)^{1/11} + s_{obl} \frac{1}{\sqrt{m_b}} \left(\frac{m_a}{m_a + m_b} \right)^{13/22} \left(\frac{m_b + m_l}{m_l} \right)^{1/11} \right), \quad (4)$$

где P – давление, атм; T , E_r – температура и энергия барьера реакции, К; y_l – относительная молярная концентрация l -ой компоненты газовой смеси ($\sum_l y_l = 1$); m_l – молекулярный вес l -ой

компоненты газовой смеси: $s_{obl} = s_{0al} = 2.8$ полное сечение упругого рассеяния молекул в единицах 10^{-15} см^2 при энергии E_r .

На **Рис. 3** представлена зависимость квантовой поправки d от температуры газа при разных давлениях, рассчитанная по формуле (4) для $E_r = 23.4$ ккал/моль.

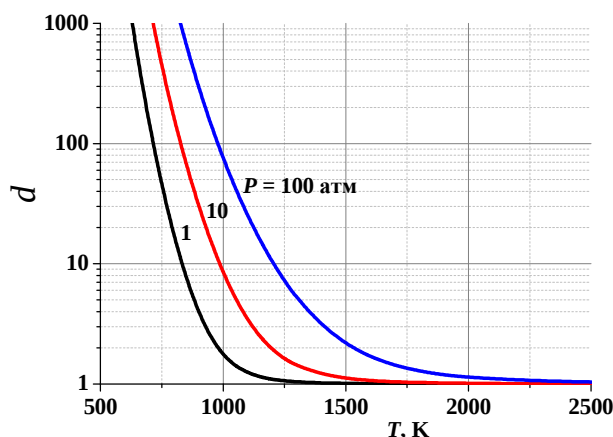


Рис. 3. Квантовая поправка как функция температуры при различных давлениях. Смесь 15% H_2 -воздух.

Результаты и их обсуждение

Расчет времени индукции осуществлялся программой Chemical Workbench (CWB 4.0.9150, www.kintech.ru) [18] с использованием механизма горения из [15].

На **Рис. 4** точками показаны измеренные зависимости времени индукции τ_{ind} от начальной температуры газовой смеси 15% H_2 -воздух при давлении 34.5-46.4 атм [4]. На нижней оси абсцисс приведена величина $1000/T$, K^{-1} . На верхней оси абсцисс приведены температура T , К и величина квантовой поправки d для $E_r = 23.4$ ккал/моль и давления 39.5 атм. Учет квантовой поправки в соответствии с формулой (4) при значении величины $E_r = 23.4$ ккал/моль приводит к разумному согласию расчётных времен воспламенения с имеющимися экспериментальными данными.

На этом же рисунке показаны результаты расчетов, выполненных ранее в [19]. Учитывая

неоднозначность существующих механизмов горения, были также выполнены расчёты воспламенения в рамках механизма KINETECH [20], в который добавили реакцию (3) с константой скорости, взятой из работы [15]. Введение квантовой поправки в константу реакции (3) дает результаты, близкие к приведенным на **Рис. 4**.

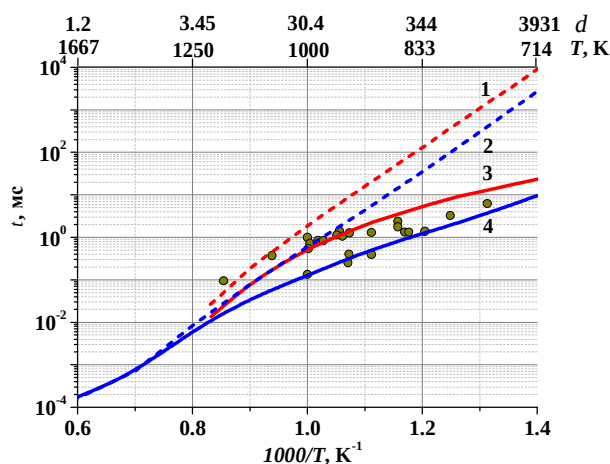


Рис. 4. Зависимость времени воспламенения от начальной температуры. Точки - экспериментальные данные [4]. Линии - результаты расчетов. Сплошные - с учетом квантовой поправки, пунктирные - без учета квантовой поправки. 1, 3 – результаты работы [19]; 2, 4 – результаты данной работы; $P = 39.5$ атм., 15% H_2 -воздух.

Заключение

Выполнено численное исследование влияния квантовых поправок к константам скоростей химических реакций в механизмах горения смесей, содержащих водород [15, 18], на время их теплового воспламенения. Показано, что различные механизмы при введении квантовых поправок к константе скорости реакции (3) при давлении 39.5 атм. дают близкие результаты в зависимости времени теплового воспламенения от начальной температуры газовой смеси, согласующиеся с опубликованными экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках госконтракта с Государственной корпорацией по атомной энергии “Росатом” №Н.4Х.44.90.13.1106.

Библиографический список

1. Воеводский В.В., Солоухин Р.И. // Доклады Академии Наук СССР. **1964**. Т.154. С.1425.
2. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Медведев С.П. и др. // Доклады Академии Наук. **1993**. Т.330. С.457.
3. Гельфанд Б.Е., Медведев С.П., Хомик С.В. и др. // Доклады Академии Наук. **1996**. Т.349. С.482.
4. Blumenthal R., Fieweger K., Komp K. H., Adomeint G., Gelfand B. E. // Proc. 20th ISSW, Eds. B. Sturtevant, J. E. Shepherd, H. Hornung, World Scientific. **1966**. Vol. 2. p.935.
5. Pang G.A., Davidson D.F., Hanson R.K. // *Proceedings of the Combustion Institute*. **2009**. Vol.32. p.181.
6. A. A. Konnov // *Combustion and Flame*. **2008**. Vol.152. p.507.
7. Semenov N. // *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1945**. Vol.20. p.292.
8. Елецкий А.В., Старостин А.Н., Таран М.Д. // *Успехи физических наук*. **2005**. Т.157. С.299.
9. Karkach S.P., Osherov V.I. // *J. Chem. Phys.* **1999**. Vol.110. p.11918.
10. Azatyan V.V., Aleksandrov E.N., Troshin A.F. // *Kinet. Catal.* **1975**. Vol.16. p.306.
11. Balakhnin V.P., Gershenzon Yu.M., Kondrat'ev V.N., Nalbandyan A.B. // *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*. **1966**. Vol.170. p.659.
12. Belles F.E., Brabbs T.A. // *Symp. Int. Combust. Proc.* **1971**. Vol.13. p.165.
13. Ripley D. L. Gardner W. C. Jr. // *J. Chem. Phys.* **1966**. Vol.44. p.2285.
14. Jachimowski C.J., Houghton W.M. // *Combustion and Flame*. **1971**. Vol.17. p. 25.
15. Попов Н.А. // Теплофизика высоких температур. **2007**. Т.45. С.296.
16. NIST Chemical Kinetics Database: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>.
17. Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Петрушевич Ю.В., Старостин А.Н., Таран М.Д., Фортон В.Е. // *ЖЭТФ*. **2014**. Т.145. С.943.
18. Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., Potapkin B. // *Comput. Mater. Sci.* **2003**. Vol.28. p.169.
19. Starostin A.N., Taran M.D., Petrushevich Y.V., Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V. // 23rd ICDERS, Irvine. **2011**. July 24-29.
20. Деминский М.А., Чернышева И.В., Уманский С.Я., Стрелкова М.И., Баранов А.Е., Кочетов И. В., Напартович А.П., Соммерер Т., Садюги С., Хербон Дж., Потапкин Б. В. // *Химическая физика*, **2013**. Т.32. с.24.

Очистка воды от нефтепродуктов в диэлектрическом барьерном разряде

Application of dielectric barrier discharge for water purification from oil products

Гриневич В.И., Любимов В.А., Кувыкин Н.А.

Grinevich V.I., Lubimov V.A., Kuvikin N.A.

*Ивановский государственный химико – технологический университет,
153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: goodcar2009@yandex.ru*

This study considers treatment of model solution of oil products under the action of an oxygen dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. The DBD discharge has been shown to have high decomposition efficiency (up to 83%) for oil hydrocarbons.

Введение

С развитием научно - технического прогресса всё больше растет нагрузка на окружающую природную среду. В результате антропогенной деятельности воздействию подвергаются почвы, водная и воздушная среды. В частности, загрязнение гидросферы происходит за счет попадания в водные объекты различных веществ, имеющих как органическую, так и неорганическую природу.

Нефтепродукты остаются одним из приоритетных загрязняющих веществ, оказывающих серьёзное влияние на водные объекты окружающей среды. По данным ЮНЕСКО, нефтепродукты принадлежат к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды, вследствие их высокой токсичности. Так в большинстве поверхностных водоёмов Ивановской области среднее содержание нефтепродуктов превышает величину ПДК_{рх} в несколько раз.

Загрязнение природных вод нефтепродуктами наблюдается практически повсеместно, и концентрация их изменяется в широких пределах. Эффективность удаления нефтепродуктов в процессе очистки сточных вод и подготовки питьевой воды зависит от величины исходной концентрации и от их качественного состава. Основными компонентами нефтепродуктов, присутствующих в водоисточниках, чаще всего являются олефиновые, циклоолефиновые, ароматические, и парафиновые углеводороды [1]. В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворённом состояниях [2].

Нефтепродукты могут попадать в окружающую среду в результате техногенных

аварий, сброса производственных неочищенных нефтесодержащих сточных вод и вследствие отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных нефтепродуктами. В связи с этим, проблема эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод является одной из наиболее актуальных в настоящее время.

Удаление нефтепродуктов до значений, соответствующих нормативным требованиям, которые установлены на уровне 0,05 мг/л для водоемов рыбохозяйственного назначения, является сложной задачей. Очистку воды от нефтепродуктов можно осуществлять многими методами, причём все они обладают различными достоинствами и недостатками, имеют разнообразные ограничения, а также отличаются по своим экономическим показателям. Так крупнодисперсные, свободные нефтепродукты традиционно удаляются в результате отстаивания, а для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов обычно используют флотационные способы очистки, электрокоагуляцию и электрофлотацию. Использование данных методов позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов в техногенных водах до значений около 20 мг/л. Более глубокая очистка от мелкодисперсных, а особенно эмульгированных нефтепродуктов (до 10 мг/л) достигается в процессах фильтрования [3].

На наш взгляд, наиболее перспективными и технологичными являются методы химии высоких энергий (ХВЭ), в частности неравновесная низкотемпературная плазма. Следовательно, изучение кинетики и механизмов, протекающих при плазмохимических процессах, выбор оптимальных условий проведения очистки, является актуальной задачей.

Результаты и их обсуждение

Проведены эксперименты по обработки модельных растворов нефтепродуктов с концентрациями 91 мг/л, 41 мг/л, 22 мг/л и 12 мг/л в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР). Схема установки представлена на рисунке 1.

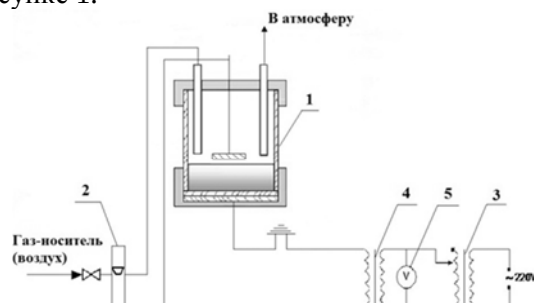


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 - разрядник; 2 – ротаметр; 3 – ЛАТР; 4 – высоковольтный трансформатор; 5 – вольтметр.

В качестве плазмообразующего газа использовался кислород. Обработка проводилась при постоянном уровне подачи кислорода в реактор – 1 л/мин и постоянном значении приложенного к электродам напряжения – 7,9 кВ. Время обработки варьировалось от 5 до 15 минут. Расстояние между поверхностью раствора и неизолированным электродом во всех опытах составляло 3 мм. Обработка проводилась при атмосферном давлении.

Полученные зависимости концентраций растворов нефтепродуктов от времени обработки в разряде представлены на рисунке 2.

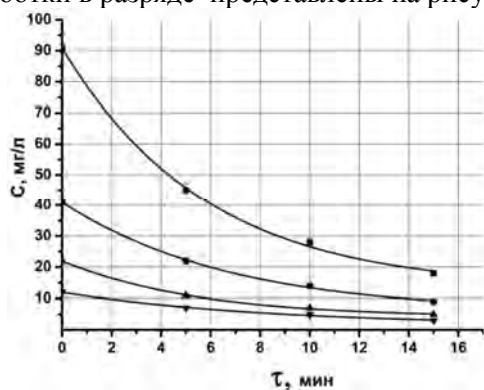


Рис.2. Зависимости концентраций модельных растворов нефтепродуктов от времени обработки.

Зависимость степени превращения НП от времени обработки представлена на рисунке 3.

Из данных зависимостей можно сделать вывод, что при обработке модельных растворов нефтепродуктов в ДБР наблюдается значительное уменьшение их концентрации при времени обработки равном 15 минутам. Степень превращения нефтепродуктов достигает 83% при начальной концентрации – 91 мг/л.

В ходе экспериментов проводилось определение pH модельных растворов до и после обработки.

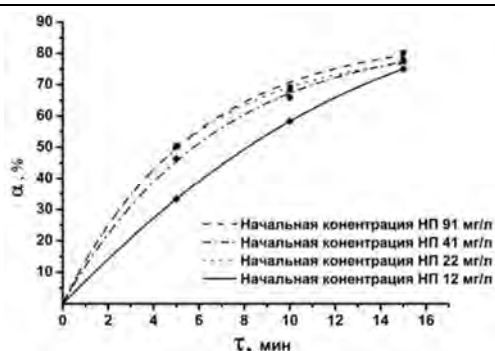


Рис.3. Зависимость степени превращения нефтепродуктов от времени обработки в реакторе.

Выяснилось, что pH падает в среднем с 6 до 4 единиц. Вероятно, это связано с образованием карбоновых кислот в растворе под действием ДБР, как одного из продуктов деструкции углеводородов нефти.

Также проведены эксперименты по определению оксида и диоксида углерода на выходе из реактора при обработке модельных растворов. Полученные зависимости концентрации диоксида углерода от времени обработки растворов в реакторе представлены на рисунке 4. Присутствие монооксида углерода не обнаружено.

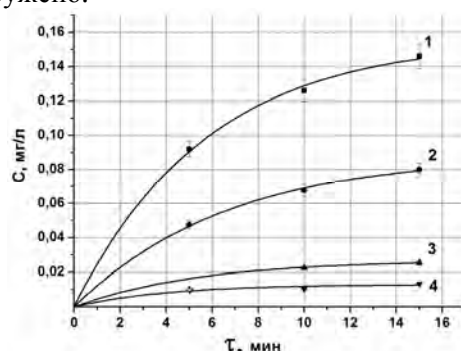


Рис.4. Зависимость концентрации CO₂ от времени обработки модельных растворов нефтепродуктов в ДБР: 1 – 91 мг/л; 2 – 41 мг/л; 3 – 22 мг/л; 4 – 12 мг/л.

Таким образом применение диэлектрического барьерного разряда в кислороде при атмосферном давлении обеспечивает высокую эффективность разложения углеводородов нефти, присутствующих в воде.

Библиографический список

1. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Л. Озонирование в процессах очистки воды / Под ред. Драгинского В.Л. М.: ДеЛи принт, 2007. С. 400.
2. Анапольский В.Н., Олиферук С.В. // С.О.К. («Сантехника. Отопление. Кондиционирование»). 2011. № 1. С. 111.
3. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. №3. С. 146.

**Применение диэлектрического барьерного разряда для
очистки сорбентов от нефтепродуктов**
*Application of dielectric barrier discharge for different sorbents purification from oil
products*

Гриневич В.И., Любимов В.А., Кувыкин Н.А.

Grinevich V.I., Lubimov V.A., Kuvikin N.A.

*Ивановский государственный химико – технологический университет,
153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: goodcar2009@yandex.ru*

This study considers treatment of different sorbents (activated carbon, zeolite, shungite), contaminated oil products, under the action of an oxygen dielectric barrier discharge (DBD) at atmospheric pressure. Adsorption isotherms of oil products on sorbents are constructed. The DBD discharge has been shown to have high efficiency for possibility of regeneration of the sorption properties of zeolite.

Введение

С развитием научно-технического прогресса все больше растет нагрузка на окружающую природную среду. Загрязнение гидросферы происходит за счет попадания в водные объекты различных токсикантов. Наибольшее влияние на водные объекты оказывают углеводороды нефти из-за большого объема сброса с различными видами сточных вод.

Удаление НП до значений, соответствующих нормативным требованиям, которые установлены на уровне 0,05 мг/л для водоемов рыбохозяйственного назначения, является сложной задачей.

Одним из эффективных и наиболее широко применяемых методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод, который позволяет обеспечить высокую степень очистки промышленных стоков [1,2]. Достоинством метода является его эффективность (до 95 %), возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперация этих веществ [3].

Для сорбционной очистки сточных вод используют множество материалов естественного и искусственного происхождения. В работе [4] изучены различные сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от НП. Углеродные сорбенты обладают высокой сорбционной ёмкостью и позволяют эффективно извлекать НП из воды. Необходимо отметить, что, несмотря на огромный ассортимент сорбентов для НП, проблема очистки сточных и природных вод не решена. В

настоящее время предпочтение отдается эффективным, легкодоступным и недорогим высокосорбционным материалам. Также процесс сорбции чрезвычайно дорог, поскольку кроме затрат на адсорбент необходимы затраты на его регенерацию. При этом в большинстве случаев не решена задача нейтрализации полученных после десорбции сконцентрированных органических веществ.

Традиционно для удаления различных НП из воды применяют такие природные сорбенты, как активированные угли (далее АУ) различных марок, цеолиты и шунгиты. Рост объемов применения данных сорбентов в различных отраслях промышленности обусловил их дефицит, вследствие чего необходимо повышать эффективность их использования, прежде всего путём их модификации (с целью улучшения их сорбционных свойств), и регенерации (с целью их повторного использования).

Применение рациональных способов регенерации адсорбентов дает возможность улучшить технико-экономические показатели адсорбционных установок, а также обеспечить защиту атмосферы и водного бассейна от загрязнений и вернуть ценные вещества в производство для повторного их использования.

К числу обычно используемых методов десорбции при очистке промышленных газовых и жидкостных потоков можно отнести [5]: термическую десорбцию; химическую десорбцию; десорбцию, осуществляемую за счет перепада давлений; реагентную – вытеснительную; экстракционную десорбцию. К числу новых и малоизученных способов

регенерации сорбентов можно отнести обработку сорбентов в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР).

Результаты и их обсуждение

Целью данной работы являлось изучение возможности восстановления сорбционных свойств сорбентов (АУ, цеолит, шунгит), загрязнённых НП, путем их обработки в ДБР. Объектами исследования были выбраны следующие сорбенты:

- АУ марки БАУ – А;
- цеолит природный (более 68% клиноптилолита) Чугуевского месторождения, с размером фракции 2 - 4 мм;
- шунгит Занеженского месторождения, с размером фракции 3-9 мм.

Для проведения исследований по регенерации загрязнённых сорбентов в ДБР была разработана и собрана экспериментальная

установка (рис.1), основным элементом которой служил плазмохимический реактор с горизонтальным расположением электродов (1). Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора (4) (переменный ток частотой 50 Гц), величина приложенного к электродам напряжения составляла 5 - 10 кВ. Контроль значений первичного напряжения осуществлялся вольтметром (5) марки Д 5015. Расход газа-носителя регистрировался с помощью ротаметра (2). Конструкция позволяла регулировать расход газа. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород, подача которого осуществлялась с помощью компрессора. Также была предусмотрена возможность автоматического встряхивания содержимого реактора.

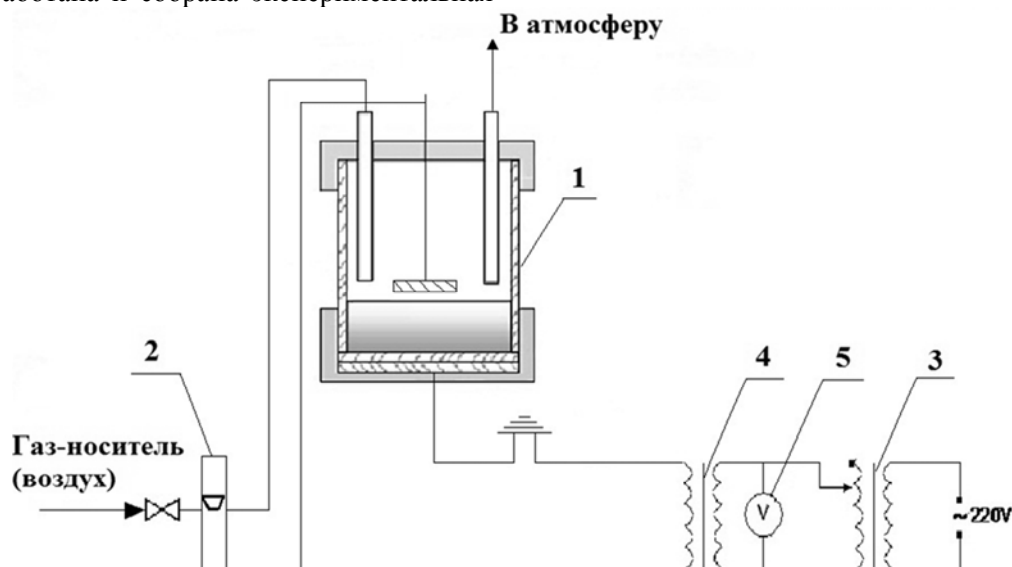


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 - разрядник; 2 – ротаметр; 3 – ЛАТР; 4 – высоковольтный трансформатор; 5 – вольтметр.

Плазмохимический реактор представлял собой стеклянный сосуд цилиндрической формы (рис. 2), внутренний диаметр которого составлял 60 мм. Дно ячейки располагалось на подставке 3, выполненной из политетрафторэтилена (ПТФЭ). Толщина диэлектрического барьера между электродом из алюминиевой фольги ($\varnothing$ 60 мм, толщиной 20 мкм) и обрабатываемым сорбентом составляла 2 мм. Сосуд герметично закрывался крышкой, выполненной из ПТФЭ, в которой был смонтирован электрод, изготовленный из алюминиевого сплава ($\varnothing$ 30 мм). Для регулирования межэлектродного зазора, верхний неизолированный электрод монтировался в крышку с помощью резьбы. Для подачи и удаления плазмообразующего газа в крышку были также смонтированы два стеклянных патрубка. Расстояние между слоем сорбента и

неизолированным электродом во всех опытах составляло 3 мм.

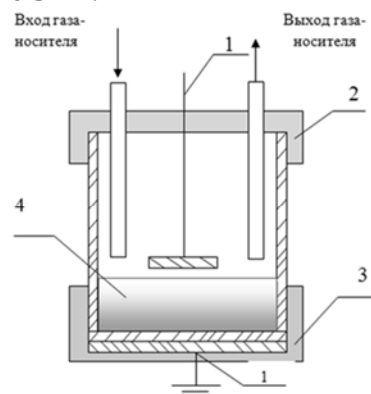


Рис.2. Схема реактора с подачей плазмообразующего газа: 1-электроды; 2- крышка; 3- подставка; 4- обрабатываемый сорбент.

Исследование включало загрязнение исходных сорбентов модельным раствором НП и их последующую обработку в ДБР. Степень загрязнения сорбентов составила соответственно: АУ – 2,9 мг/г, цеолит – 1,9 мг/г, шунгит – 1,9 мг/г. Определялась сорбционная ёмкость сорбентов по НП до и после загрязнения, а также после обработки в плазмохимическом реакторе при различных параметрах (напряжение, время обработки, уровень подачи газа - носителя). Получены зависимости ёмкости сорбентов по НП от величины приложенного напряжения, времени обработки и скорости подачи плазмообразующего газа (кислорода).

Зависимость сорбционной ёмкости обработанных сорбентов по НП от величины приложенного напряжения представлена на рисунке 3.

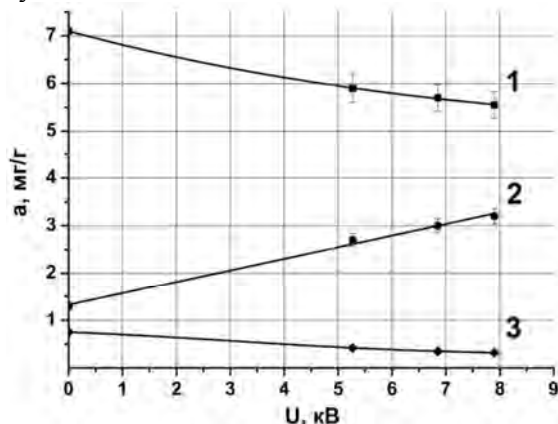


Рис.3. Зависимости сорбционной ёмкости сорбентов по НП от величины приложенного напряжения: 1 – АУ ($C_{нп} = 40$ мг/л), 2 – Цеолит ($C_{нп} = 114$ мг/л), 3 – Шунгит ($C_{нп} = 88$ мг/л).

Обработка проводилась при следующих параметрах:

- напряжение - 5 - 8 кВ;
- время обработки – АУ, шунгит - 1 мин; цеолит – 10 мин;
- расход плазмообразующего газа – 1 л/мин.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что обработка загрязнённого НП АУ при данных параметрах не даёт положительных результатов. С увеличением напряжения сорбционная ёмкость АУ по НП значительно уменьшается с 7,1 мг/г до 5,6 мг/г. Однако обработка загрязнённого НП цеолита при данных параметрах обработки даёт положительный эффект. Видно, что с увеличением напряжения сорбционная ёмкость цеолита по НП возрастает с 1,3 мг/г до 3,2 мг/г. Таким образом, можно сказать, что оптимальное напряжение, при котором происходит регенерация цеолита, составляет 7,9 кВ. Обработка шунгита так же не дала

положительных результатов, с увеличением напряжения сорбционная ёмкость шунгита по НП уменьшается с 0,75 мг/г до 0,32 мг/г.

Зависимость сорбционной ёмкости обработанных сорбентов по НП от времени обработки представлена на рисунке 4. Обработка проводилась при следующих параметрах:

- напряжение - АУ, шунгит – 5,3 кВ; цеолит – 7,9 кВ;
- время обработки – 1 – 20 мин;
- расход плазмообразующего газа – 1 л/мин.

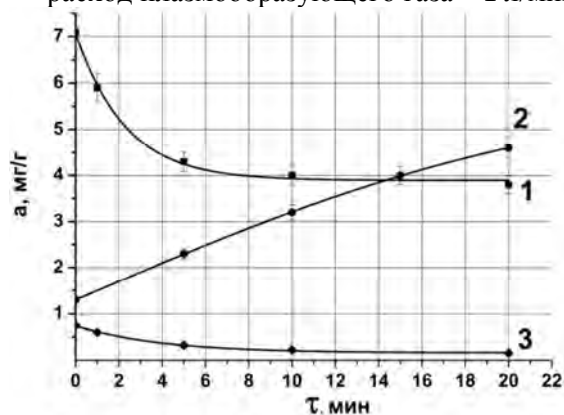


Рис.4. Зависимости сорбционной ёмкости сорбентов по НП от времени обработки в реакторе: 1 – АУ ($C_{нп} = 40$ мг/л), 2 – Цеолит ($C_{нп} = 114$ мг/л), 3 – Шунгит ($C_{нп} = 88$ мг/л).

Из графиков видно, что обработка загрязнённого НП АУ при данных параметрах так же не даёт положительных результатов. С увеличением времени обработки ёмкость АУ по НП значительно падает с 7,1 мг/г до 3,8 мг/г. Однако ёмкость цеолита по НП с увеличением времени обработки значительно возрастает с 1,3 мг/г до 4,6 мг/г, что больше ёмкости чистого цеолита (3,1 мг/г) при данной начальной концентрации модельного раствора НП. Таким образом, оптимальным временем обработки загрязнённого цеолита для восстановления его сорбционных свойств является время равное 20 мин. Что касается шунгита, то с увеличением времени обработки ёмкость шунгита по НП падает с 0,75 мг/г до 0,22 мг/г.

Зависимость сорбционной ёмкости обработанных сорбентов по НП от объемного расхода плазмообразующего газа (кислорода) в реактор представлена на рисунке 5. Обработка проводилась при следующих параметрах:

- напряжение - АУ, шунгит – 5,3 кВ; цеолит – 7,9 кВ;
- время обработки – АУ, шунгит - 1мин; цеолит – 20 мин;
- расход плазмообразующего газа – 0- 1 л/мин.

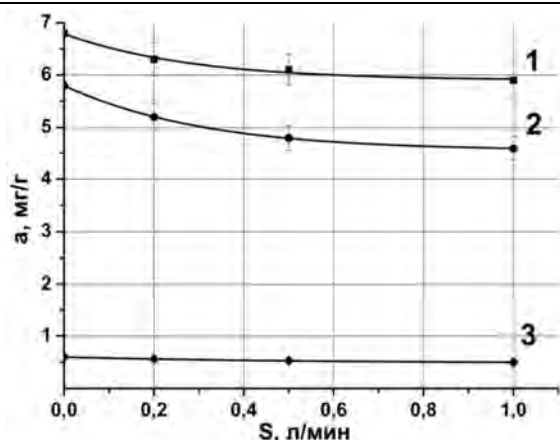


Рис.5. График зависимости сорбционной ёмкости сорбентов по НП от уровня подачи плазмообразующего газа (кислород): 1 – АУ ($C_{нп} = 40$ мг/л), 2 – Цеолит ($C_{нп} = 114$ мг/л), 3 – Шунгит ($C_{нп} = 88$ мг/л).

Увеличение расхода плазмообразующего газа в реактор приводит к незначительному снижению ёмкости всех сорбентов. Вероятно, это связано с обгаром частиц в присутствии большого кислорода и частичным закрытием микропор.

Таким образом, по результатам исследований можно сказать, что обработка загрязнённых НП сорбентов, а именно АУ марки БАУ – А, цеолита Чугуевского месторождения и шунгита Занеженского месторождения, в ДБР при различных параметрах обработки (напряжение, время обработки, расход газаносителя) приводит к увеличению сорбционной ёмкости лишь у цеолита и к ухудшению сорбционных показателей АУ и шунгита. Вероятно, это связано с их углеродной основой, в отличие от цеолита, который имеет алюмосиликатную решётку.

Библиографический список

1. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. №3. С. 146.
2. Митрюшкина К.П. Охрана природы. Справочник.. М.:Агропромиздат, 1987.С. 267.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 168.
4. Собгайда А.А. // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. 2011. №52. С. 124.
5. Лукин В.Д., Анцыпович И.С. Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. С. 216.

**Спектральные исследования плазмы ВЧ разряда
дифтордихлорметана при травлении арсенида галлия**
*Spectral studies of RF discharge difluorodichloromethane plasma during etching of
gallium arsenide*

Моргунов А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М.

Morgunov A.V., Murin D.B., Pivovarenok S.A., Dunaev A.V., Efremov A.M.

*НИИ ТiК Ивановского государственного химико-технологического университета
153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7*

E-mail: morgunov.andrej92@mail.ru

The influence of external RF discharge parameters on the emission intensity of atomic and molecular components of plasma freon R-12 by GaAs etching was carried out. In the emission spectra lines of atoms Cl (438.99, 452.6, 725.67, 837.82 nm), C (247.82 nm), F (685.48, 703.76 nm), Ga (287, 294.41, 403.36, 417.21 nm) and molecules bands Cl₂ (256.4 nm), CCl (277.78, 278.46 nm), CF (208.54 nm), CF₂ (262.5 nm), GaCl (251.54 nm) were recorded. It was found that the supply of bias on the substrate holder causes the growth of the emission intensities of atomic gallium lines, which overlook the steady-state values after 60 seconds of processing.

Введение

Процессы ионно-плазменной обработки в вакууме обеспечивают качественно высокий уровень решения многих технологических задач при производстве изделий электронной техники: травления и нанесения материалов, а также создания материалов с разнообразными электрофизическими характеристиками.

Основой, объединяющей рассматриваемые ионно-плазменные процессы, является использование низкотемпературной газовой плазмы низкого давления в качестве источника частиц для обработки материалов. Такая плазма представляет собой слабо ионизированный газ, состоящий из смеси стабильных и возбужденных атомов и молекул, продуктов диссоциации молекул — радикалов, электронов, положительно и отрицательно заряженных ионов.

Традиционно для травления кремния и его соединений в качестве плазмообразующей среды использовались фторсодержащие газы (фреоны C_xH_yF_z), обеспечивающие необходимую скорость, селективность и анизотропию процесса травления практически для любых объектов, образующих газообразные соединения с фтором. Введение в технологию производства таких материалов, как GaAs, гетероструктуры Al_xAs_yGa_z, показало, что скорость их травления во фторе очень мала ввиду образования на их

поверхности продуктов травления обладающих малой летучестью. Хорошей заменой фреонам стали хлорсодержащие газы, такие как BCl₃, Cl₂, а также фреоны C_xF_yCl_z являющиеся источниками атомарного хлора. В то же время большое внимание уделяется исследованию плазмы галогеноводородов, т.к. они обеспечивают большую чистоту процесса и устраняют полимеризационные процессы на поверхности материала. Однако, галогеноводороды пока не нашли полноценного промышленного применения [1, 2]. В отличие от хлорсодержащих фреонов и в частности CF₂Cl₂.

CF₂Cl₂ представляет собой нетоксичный и некоррозионный газ, химически инертный в обычном состоянии, легко диссоциирующий на химически и физически активные частицы. Он часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая необходимые технологические параметры процесса. А низкий класс опасности позволяет снизить возможный риск для здоровья оператора при каких-либо неполадках на установке во время проведения процесса.

Однако, несмотря на то, что существует ряд работ по использованию плазмы CF₂Cl₂ в технологии микроэлектроники, этих данных порой недостаточно для выбора оптимальных режимов проведения технологического процесса. Это в свою очередь накладывает

отпечаток на качество получаемых результатов. Именно поэтому не лишено смысла проведение исследований, позволяющих восполнить данный пробел. Целью данной работы стало исследование влияния входных параметров разряда на спектры излучения плазмы дифтордихлорметана при травлении арсенида галлия.

Для исследования спектров излучения плазмы ВЧ разряда фреона R-12 при травлении GaAs использовалась полупромышленная установка Платран 100ХТ (подводимая мощность 0-1250 Вт, рабочая частота 13.56 МГц, температура стола 50-300 °С, смещение на подложкодержателе 0-300 В). Откачка системы осуществлялась с помощью механического пластинчато-роторного насоса LeyboldD 25 BCS и турбомолекулярного насоса TMP-803LMTC до предельного давления остаточных газов порядка 10^{-6} Тор. Скорость откачки ТМН и температура его корпуса регулировалась блоком управления ТМН EI-R04MT и задавалась в меню контроллера. Контроль вакуумных параметров осуществлялся с помощью датчиков давления. Напуск рабочих газов происходил через четыре независимых газовых канала, количество напускаемого газа регулировалось с помощью ЭВМ. Возбуждение плазмы осуществлялось ВЧ генератором «COMDEL 1250S» с устройством согласования «MATCHPROCMPX-2500».

В наших экспериментах вкладываемая мощность W_{rf} являлась величиной постоянной (950 Вт), общее давление плазмообразующего газа составляло $p_{\text{общ}}=1.4$ мТор. Время травления изменялось от (30-180 секунд) с интервалом 30 с. Первая партия образцов обрабатывалась в отсутствие потенциала смещения на подложкодержателе, вторая при максимальном смещении $W_{\text{bias}}=300$ В. Третья партия образцов обрабатывалась во фреоне R-12 в зависимости от температуры образца (30-150 °С, шаг 30 °С) при максимально заданном времени травления (180 с) и отсутствие смещения на подложкодержателе.

Запись спектров излучения плазмы осуществлялась с помощью спектрометра AvaSpec-3648 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала и накоплением данных на ЭВМ. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. При расшифровке спектров использовались справочники [3, 4].

Результаты и их обсуждение

Исследование эмиссионных спектров плазмы ВЧ разряда фреона R-12 и его смеси с аргоном при травлении арсенида галлия показало наличие в них излучения как атомарных, так и молекулярных компонентов

(рис. 1, пример для первой партии образцов). Так, в спектрах излучения были обнаружены линии атомов Cl (438.99, 452.6, 725.67, 837.82 нм), C (247.82 нм), F (685.48, 703.76 нм), Ga (287, 294.41, 403.36, 417.21 нм) и полосы молекул Cl_2 (256.4 нм), CCl (277.78, 278.46 нм), CF (208.54 нм), CF_2 (262.5 нм), GaCl (251.54 нм).

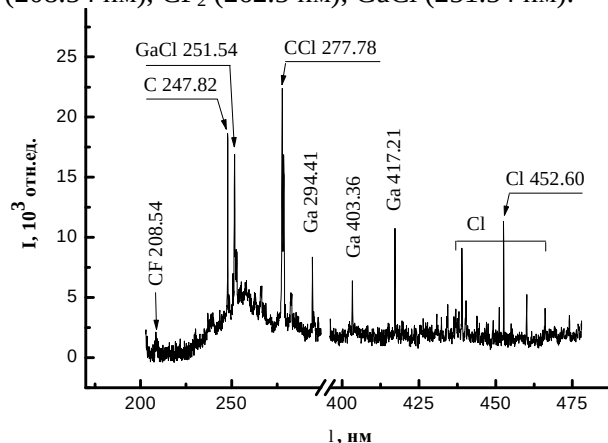


Рис.1. Спектр излучения плазмы ВЧ разряда R-12 при $W_{\text{rf}} = 950$ Вт, $W_{\text{bias}} = 0$ Вт, $T = 14$ °C (const), $t = 150$ с.

Для дальнейшего анализа были выбраны линии Cl (452.6 нм), Ga (403.36, 417.21 нм), C (247.82 нм) и полосы Cl_2 (256.4 нм), CCl (277.78 нм), GaCl (251.54 нм), CF_2 (262.5 нм).

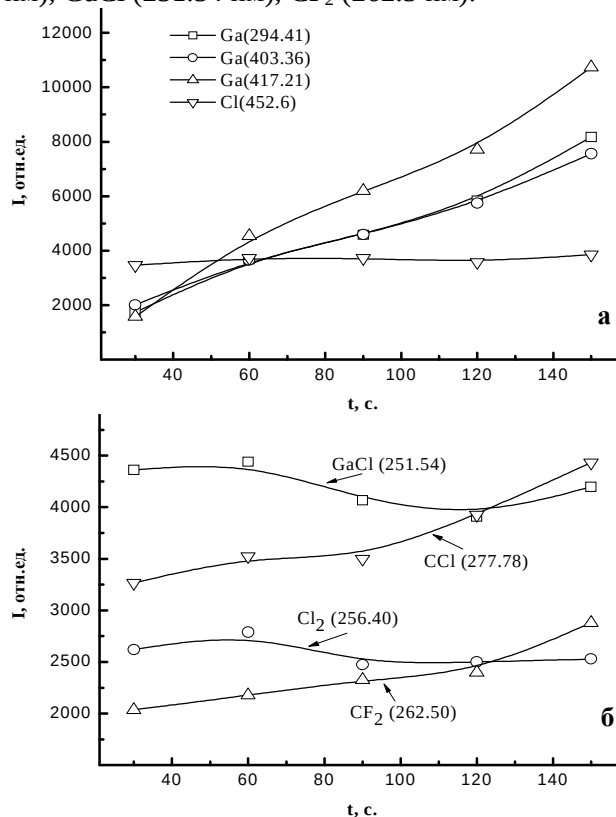


Рис.2. Зависимости интенсивности излучения атомарных (а) и молекулярных (б) компонентов от времени горения разряда (ВЧ разряд CF_2Cl_2 , $W_{\text{rf}} = 950$ Вт, $W_{\text{bias}} = 0$ Вт, $T = 14$ °C (const), $P_{\text{газа}}=1.4$ мТор).

На графике зависимости интенсивности излучения от времени горения разряда (рис. 2 а) с увеличением времени наблюдается линейное возрастание интенсивности излучения линий атомов галлия, при этом интенсивность линии атома хлора остается практически неизменной. Рассматривая же поведение молекулярных компонентов (рис. 2 б), можно отметить возрастание интенсивности излучения полос CF_2 , CCl и постоянство интенсивностей излучения полос Cl_2 и GaCl .

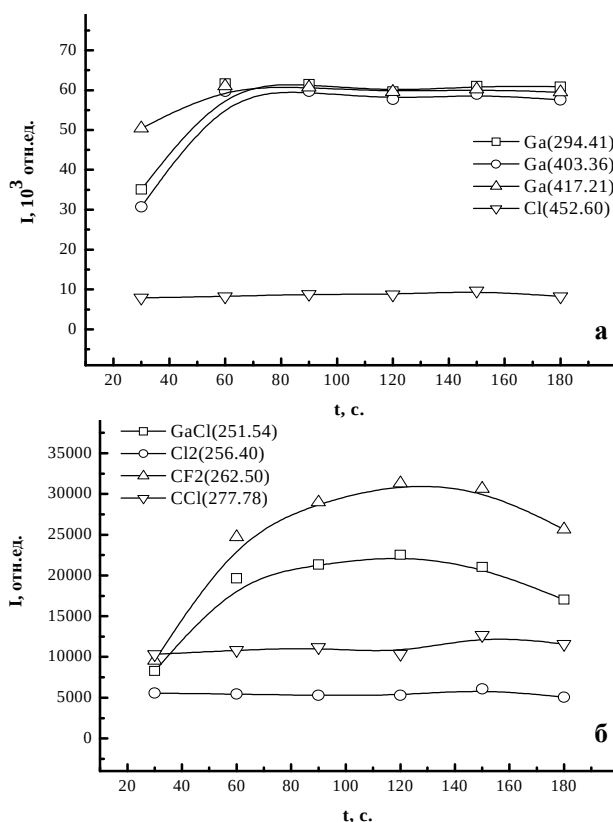


Рис.3. Зависимости интенсивности излучения атомарных (а) и молекулярных (б) компонентов от времени горения разряда (ВЧ разряд CF_2Cl_2 , $W_{\text{rf}} = 950$ Вт, $W_{\text{bias}} = 300$ Вт, $T = 14^\circ\text{C}$ (const), $P_{\text{газа}} = 1,4$ мТор).

Рассматривая вторую партию образцов обработанных в таких же условиях, как и первая партия, за исключением наличия максимального потенциала смещения, можно заключить следующее: с увеличением времени взаимодействия плазмы фреона R-12 с арсенидом галлия интенсивности излучения атомарных линий галлия выходят на стационарные значения после 60 секунд обработки, что свидетельствует об установлении постоянной скорости травления во времени при постоянных величинах интенсивностей атомарного хлора. В тоже время отметим, что интенсивности излучения полос CF_2 и GaCl

проходят через максимум во всем исследованном временном диапазоне.

На рисунках 4 (а, б) представлены зависимости интенсивностей излучения атомарных и молекулярных компонентов от температуры подложкодержателя образца (третья партия образцов).

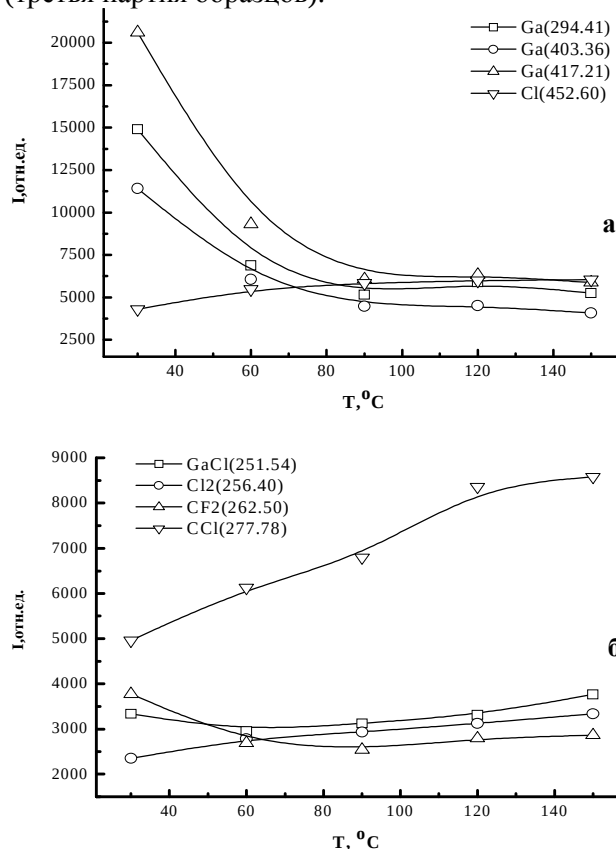


Рис.4. Зависимости интенсивности излучения атомарных (а) и молекулярных (б) компонентов от температуры газа (ВЧ разряд CF_2Cl_2 , $W_{\text{rf}} = 950$ Вт, $W_{\text{bias}} = 0$ Вт, $P_{\text{газа}} = 1,4$ мТор, $P_{\text{газа}} = 1,4$ мТор).

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания. Проект № 1800.

Библиографический список

1. Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС // Под ред. Айнспрука Н. и Брауна Д. пер. с англ. Мир. 1987. 420 с.
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов // М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
3. Pearse R.W.B., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra // Ed. 4th. New York: John Wiley & Sons. Inc. 1976. 407 p.
4. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов // М.: Атомиздат. 1966. 899 с.

Обработка растворов NaCl низкотемпературной контактной плазмой тлеющего разряда: термодинамический и кинетический анализ

Treatment of NaCl solutions by the low-temperature contact glow-discharge plasma: thermodynamic and kinetic analysis

Николенко Н.В., Захаров Р.И., Калашникова А.Н., Пивоваров А.А.

Nikolenko N.V., Zakharov R. I., Kalashnikova A.N. and Pivovarov A.A.

*Украинский государственный химико-технологический университет,
Украина, 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина 8,
e-mail: n_nikolenko@ukr.net*

The effect of concentration of the NaCl solutions on composition of solutions after their plasma treatment has been investigated. It has been established the wavelike character of the redox-potentials dependence on concentration of NaCl solutions. It has been considered the conversion model which includes stages of the oxidation and reduction of components of the reaction mixture.

Введение

Как известно, в процессе обработки воды разрядом контактной низкотемпературной плазмы (КНП) протекает сложный комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород и пероксид водорода [1]. Последний придает растворам определенные окислительные и бактерицидные свойства, что используются в различных технологиях водоподготовки [2]. По нашему мнению, увеличить окислительную активность плазмохимически «активированных» растворов возможно путем добавления к ним NaCl [3], поскольку при окислении хлорид-ионов возможно образование ряда дополнительных окислителей – кислородсодержащих соединений хлора.

Проведенные нами исследования процессов плазменной обработки растворов хлорида натрия показали, что составы синтезируемых смесей окислителей зависят от широкого ряда факторов [3-6]. Был установлен необычный феномен немонотонного изменения окислительно-восстановительного потенциала плазмохимически «активированных» растворов по мере увеличения содержания в них хлорида натрия. Очевидно, что данная закономерность может быть обусловлена различиями в величинах выхода продуктов окислительно-восстановительного превращения H_2O и NaCl.

Для подтверждения этих выводов необходимы детальные исследования

термодинамических и кинетических закономерностей процессов плазменной обработки растворов хлорида натрия.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в реакторе цилиндрической формы с внутренним диаметром 45 мм и высотой 85 мм. Охлаждение реакционной смеси обеспечивали непрерывной циркуляцией холодной воды в наружной рубашке. Электроды были выполнены из нержавеющей стали, один из которых (диаметром 4 мм) располагали в нижней части реактора, а другой (диаметром 2,4 мм) помещали над поверхностью раствора на расстоянии 10 мм. Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 500÷1000 В. Для снижения давления в реакторе использовали вакуум-насос. Время плазменной обработки растворов хлорида натрия варьировали в диапазоне от 2 до 20 мин. Объем раствора в реакторе составлял 50 мл.

В процессе плазменной обработки растворов NaCl с концентрациями 1-3 г/л было установлено, что в жидкой фазе накапливается пероксид водорода, хлориты, хлораты и перхлораты. Для объяснения этих данных представляет интерес оценить термодинамическую вероятность возможных окислительно-восстановительных реакций в плазменно-реакторной системе H_2O –NaCl.

Как известно, в состоянии равновесия химические превращения удобно анализировать на основании сравнения окислительно-

восстановительных потенциалов (ОВП) вероятных участников процесса плазмохимического окисления. Сравнение данных диаграммам Пурбэ для хлора и кислорода показывает, что в растворах при $\text{pH} > 7$ наиболее вероятными продуктами окисления воды и хлорид-ионов являются пероксид водорода и гипохлорит-ионы. Очевидно, что под воздействием низкотемпературной плазмы в растворах хлорида натрия генерируются оба окислителя, а факт отсутствия в растворах гипохлорит-ионов хорошо объясняется их быстрым взаимодействием с пероксидом водорода.

Закономерности изменения ОВП в процессе плазменной обработки растворов хлорида натрия исследовали экспериментально потенциометрическим методом. На рис.1 и 2 представлены результаты измерения ОВП растворов хлорида натрия в зависимости от их концентрации и продолжительности обработки плазмой.

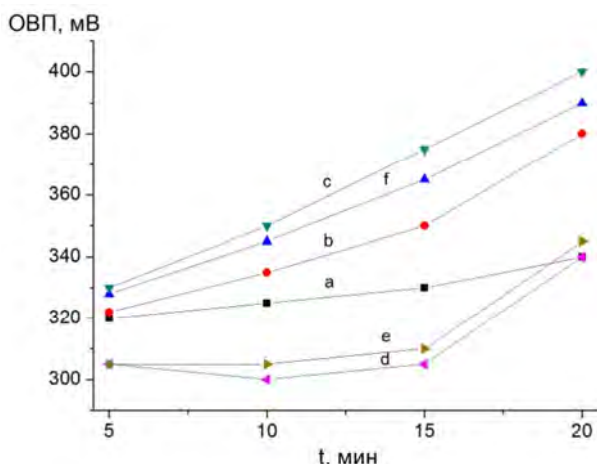


Рис.1. Изменение ОВП в воде (а) и растворах NaCl с концентрациями 1 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) и 10 (f) г/л в процессе их плазменной обработки.

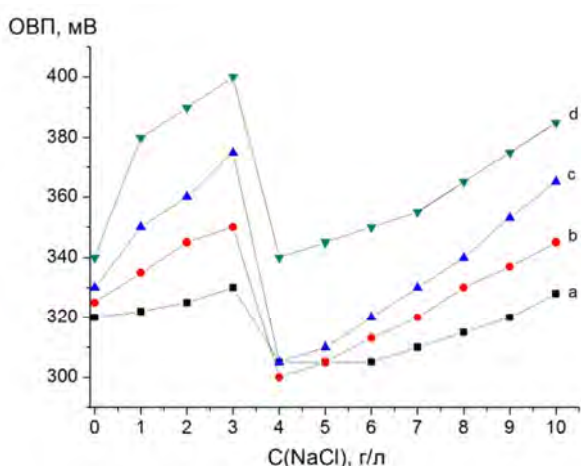


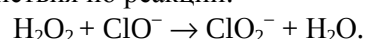
Рис.2. Изменение ОВП в растворах NaCl при продолжительности плазменной обработки 5 (а), 10 (b), 15 (c) и 20 мин (d).

Установлено, что ОВП с увеличением времени плазменной обработки водопроводной воды и растворов хлорида натрия с концентрацией менее 4 г/л закономерно увеличивается. При этом содержание пероксида водорода в этих растворах быстро уменьшается. Например, если в воде после ее обработки в модельном плазмохимическом реакторе в течение 15 мин содержание H_2O_2 составило 90 мг/л, то после аналогичной обработки КНП раствора NaCl с концентрацией 3,0 г/л содержание H_2O_2 снизилось до 50 мг/л. По нашему мнению, уменьшение содержания пероксида водорода и одновременный рост величины ОВП может быть обусловлен участием пероксида водорода в химической реакции с генерируемыми плазмой разряда гипохлорит-ионами и накоплением в растворах продуктов их взаимодействия. Дополнительным доказательством этой точки зрения может быть неодинаковая скорость прироста величины ОВП по мере увеличения времени плазменной обработки воды и растворов NaCl с концентрациями 1, 2 и 3 г/л (рис.3, кривые а, б и с).

Для растворов с концентрациями NaCl 4 и 5 г/л резкое увеличение ОВП наблюдается только при увеличении времени их обработки плазмой до 20 мин (рис.3, кривые d и e). При этом аналогичные зависимости для более концентрированных растворов хлорида имеют практически линейный вид (рис.3, кривая f).

При сопоставлении величин ОВП с концентрациями растворов хлорида натрия установлено, что для всех изученных временных интервалов воздействия плазмы на растворы соли NaCl наблюдается закономерное «волнообразное» изменение ОВП (рис.2). По нашему мнению, наблюдаемые закономерности обусловлены изменением количеств генерируемой плазмой гипохлорит-ионов по мере увеличения концентрации растворов NaCl. Для иллюстрации этого вывода на рис.3 схематически показано вероятное изменение концентрации гипохлорит-ионов по мере роста содержания соли в растворе.

На этой схеме пунктиром показаны концентрации генерируемых в растворах хлорида натрия окислителей H_2O_2 и ClO^- до их взаимодействия друг с другом. Сплошными линиями в верхней части рисунка показаны концентрации окислителей H_2O_2 и ClO^- после их взаимодействия по реакции:



Точкой а показан момент равенства их концентраций, а точкой b отмечен момент равенства окислительно-восстановительных

потенциалов редокс-пар $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-$. Накопление в растворе хлорит-ионов показано на схеме штрих-пунктирной линией до точки *c*. Далее реакция между H_2O_2 и ClO^- протекает с образованием кислорода и хлорид-ионов:

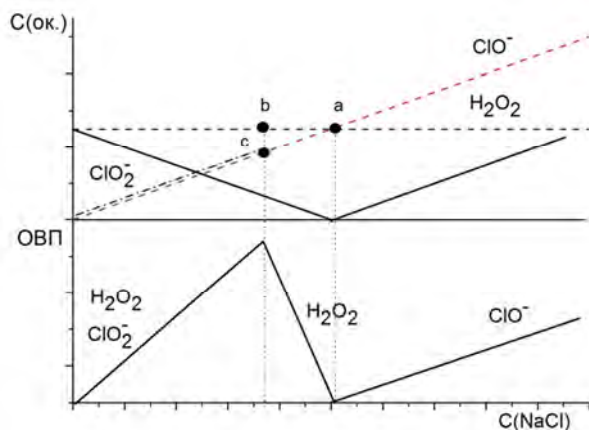
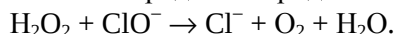


Рис.3. Схема изменения концентрации окислителей и ОВП в растворах NaCl после их плазменной обработки.

В нижней части рис.3 схематически показана кривая изменения ОВП. Первый участок этой кривой обусловлен накоплением в растворе хлорит-ионов и пероксида водорода, далее ОВП снижается в соответствии с уменьшением содержания в растворе пероксида водорода. На третьем участке ОВП увеличивается по мере накопления в растворе избытка гипохлорит-ионов. Очевидно, что такое изменение ОВП хорошо объясняет экспериментальные данные, представленные на рис.2.

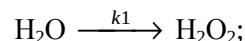
Для составления кинетической модели химических превращений в жидкой фазе плазмохимического реактора необходимо составить схему превращений и определить кинетические уравнения для каждой стадии химической реакции. Экспериментальное исследование таких химических превращений представляет собой трудную задачу. Ее решение существенно упрощается, если в кинетическую модель включить только относительно стабильные реагенты и суммирование стадий химических взаимодействий провести таким образом, чтобы итоговые стехиометрические уравнения не содержали промежуточных радикальных частиц.

С целью упрощения кинетической модели схему превращений молекул воды и хлорид-ионов составили без уточнения конкретной формы реагента-окислителя – это могут быть частицы H_2O^+ , $\text{OH}\cdot$ или какие-либо другие формы частиц с неспаренным числом электронов. Принимали, что в стационарном состоянии их концентрация в растворе

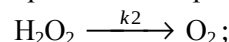
поддерживается постоянной и поэтому она может быть включена в константу скорости данной стадии процесса.

В этом приближении схема химических превращений имеет вид:

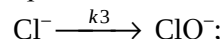
1) Окисление воды под действием КНП:



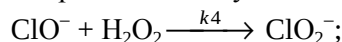
2) Разложение пероксида водорода:



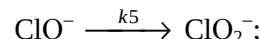
3) Окисление хлорид-ионов под действием КНП:



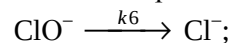
4) Химическая реакция между ClO^- и H_2O_2 :



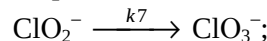
5) Окисление ионов ClO^- под действием КНП:



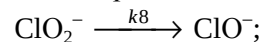
6) Восстановление гипохлорит-ионов:



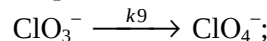
7) Окисление хлорит-ионов под действием КНП:



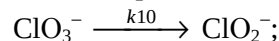
8) Восстановление хлорит-ионов:



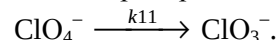
9) Окисление хлорат-ионов под действием КНП:



10) Восстановление хлорат-ионов:



11) Восстановление перхлорат-ионов:



Следует отметить, что кроме рассмотренных выше реакций в плазмохимическом реакторе возможны процессы восстановления молекул воды и ионов водорода ($2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\uparrow$), а разложение пероксида водорода возможно не только до кислорода, но и по реакции: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Поскольку в данной работе содержание водорода и кислорода в плазмохимическом реакторе не определяли, то скорости этих стадий не исследовали.

В приведенной выше схеме превращений не учтены реакции диспропорционирования гипохлоритов, хлоритов и хлоратов. Также не учитывали реакции их разложения с выделением кислорода. Исходили из того, что для исследуемого периода времени плазменной обработки растворов хлорида натрия (от 2 до 20 мин) такие реакции не влияют существенным образом на состав растворов: реакции диспропорционирования довольно медленны, а реакции разложения с выделением кислорода протекают только при значительном повышении температуры.

Таким образом, с учетом выше изложенных допущений и согласно закону действующих

масс математическую модель процесса в плазмохимическом реакторе можно представить в виде системы уравнений [6]:

$$\frac{d}{dt}C_A = -k_1C_A$$

$$\frac{d}{dt}C_B = k_1C_A - k_2C_B - k_4C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_C = k_2C_B$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_6C_E - k_3C_D$$

$$\frac{d}{dt}C_E = k_3C_D + k_8C_F - k_6C_E - k_5C_E - k_4C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_F = k_5C_E + k_{10}C_G - k_8C_F - k_7C_F + k_4C_B C_E$$

$$\frac{d}{dt}C_G = k_7C_F - k_9C_G - k_{10}C_G + k_{11}C_H$$

$$\frac{d}{dt}C_H = k_9C_G - k_{11}C_H,$$

где $A - H_2O$, $B - H_2O_2$, $C - O_2$, $D - Cl^-$, $E - ClO^-$, $F - ClO_2^-$, $G - ClO_3^-$, $H - ClO_4^-$.

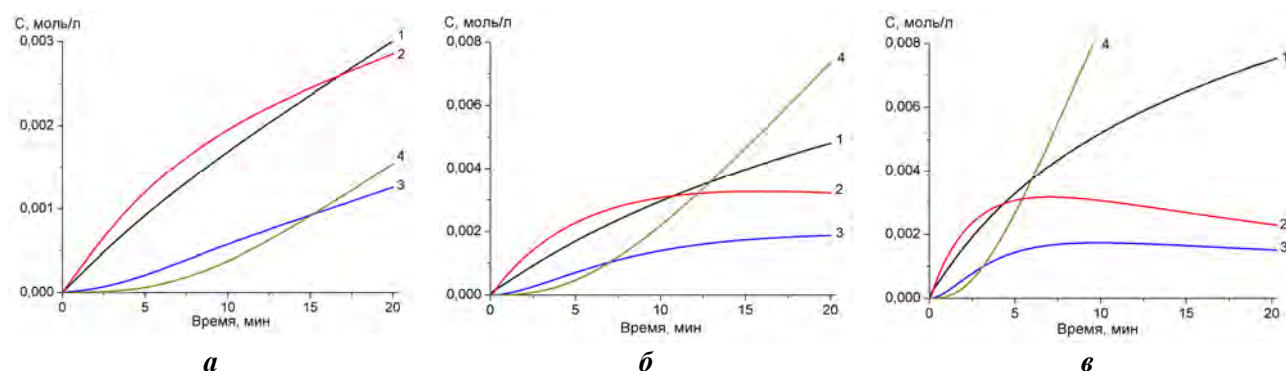


Рис.4. Изменение концентраций H_2O_2 (1), ClO_2^- (2), ClO_3^- (3) и ClO_4^- (4) в плазмохимическом реакторе при давлении 20 (а), 45 (б) и 101 кПа (в).

Таким образом, проведенные исследования химических превращений в водных растворах NaCl под действием тлеющего разряда КНП показали, что все закономерности изменения составов растворов возможно объяснить в приближении кинетической модели, включающей как стадии окисления молекул воды, хлорид-ионов и кислородных соединений хлора, так и стадии разложения метастабильных продуктов химических превращений.

Полученные данные позволяют проводить целенаправленный выбор условий плазменной обработки водных растворов хлорида натрия для получения растворов с прогнозируемым содержанием таких окислителей, как пероксид водорода, хлориты и хлораты. Такие растворы могут быть востребованы при отбеливании и подготовки поверхности тканей для крашения, а также в процессах дезинфицирования на пищевых предприятиях.

Граничные условия модели: $C_A^0 = 55,6$ моль/л, $C_D^0 = 0,05$ моль/л, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$.

На рис.4 показаны примеры кинетических кривых, рассчитанные по этой модели. Константы скорости рассчитывали на основании экспериментальных определений составов растворов после их плазменной обработки [6]. Представленные данные демонстрируют влияние давления в реакторе на выход продуктов плазмохимических превращений воды и хлорида натрия: чем выше давление в реакторе, тем больше концентрации пероксида водорода и кислородных соединений хлора.

Данные рис.4 также показывают, что длительная плазменная обработка растворов хлорида натрия нецелесообразна по причине накопления в растворе «балластного» в отношении окислительных свойств перхлората натрия.

Библиографический список

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. // Химия высоких энергий. / Под ред. Полака Л.С. М.: Химия, 1988. С. 368.
2. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260.
3. Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И., Тищенко А.П., Кравченко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 3. С. 127.
4. Захаров Р.И., Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Молева Г.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2012. № 6. С. 104.
5. Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Николенко Н.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. №3. С. 174.
6. Николенко Н.В., Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Калашникова А.Н. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47, № 5. С. 394.

Кинетика нейтральных частиц и вероятности гетерогенной гибели атомов хлора и водорода в плазме смеси HCl+He

Neutral species kinetics and heterogeneous recombination probabilities for chlorine and hydrogen atoms in HCl+He mixture plasma

Овцын А.А., Ефремов А.М., Мурин Д.Б.

Ovtsyn A.A., Efremov A.M., Murin D.B.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

E-mail: moose2004@inbox.ru

The effects of HCl/He mixing ratio on plasma parameters and densities of plasma active species were investigated by the combination of plasma diagnostics (Langmuir probe measurements, optical emission spectroscopy) and modeling. It was found that the dilution of HCl by helium at constant gas pressure and discharge current influences the heterogeneous recombination probabilities for both Cl and H atoms. Some possible mechanisms of such influence were discussed.

Введение

Неравновесная низкотемпературная плазма галогенводородов (HX, где X = Cl, Br или I) находит широкое применение при производстве изделий интегральной микро- и нано-электроники в процессах очистки и структурирования поверхности полупроводниковых пластин и различных функциональных слоев [1]. В качестве преимуществ хлористого водорода перед другими хлорсодержащими газами (Cl₂, BCl₃, SiCl₄) можно выделить: 1) низкие степени диссоциации HCl, способствующие получению анизотропного профиля травления; 2) возможность сочетания эффектов двухканального химического взаимодействия в системе «плазма-твердое тело» с участием атомов хлора и водорода; и 3) отсутствие высаживания твердых продуктов плазмохимических реакций на поверхностях, контактирующих с плазмой [2].

Характерной чертой современной технологии плазменного травления является использование двухкомпонентных газовых смесей, сочетающих активный газ, например HCl, с добавкой инертного или молекулярного компонента. Наличие инертного газа в плазмообразующей смеси приводит к стабилизации плазмы и увеличению анизотропии процесса, а также защищает откачные средства и снижает количество токсичных компонентов в отводящихся газах. Кроме этого, начальный состав смеси является дополнительным инструментом регулирования

параметров плазмы и концентраций активных частиц.

Для оптимизации плазменных технологий необходимы данные о механизмах плазмохимических процессов и их кинетических характеристиках [3]. Для смесей HCl с инертными газами, в том числе и для системы HCl+He, наиболее критичной является неопределённость информации по кинетике и концентрациям атомов хлора и водорода, которые обеспечивают основные эффекты химического взаимодействия плазмы с обрабатываемым материалом. Целью данной работы являлся анализ влияния начального состава смеси HCl+He на электрофизические параметры плазмы, ее стационарный состав и кинетику гетерогенной гибели атомов хлора и водорода.

Методическая часть

Эксперименты проводились в стеклянном проточном цилиндрическом плазмохимическом реакторе (радиус $r = 1.4$ см, длина зоны разряда $l = 36$ см) при возбуждении тлеющего разряда постоянного тока. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда ($i = 10\text{--}35$ мА), давление газа ($p = 20\text{--}200$ Па) и объемный расход газа ($q = 2\text{--}8$ см³/с при норм. усл.). Начальный состав смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ задавался парциальными давлениями компонентов p_i при $p = \text{const}$. Мольные доли компонентов исходной смеси определялись как $y_i = p_i/p$. Измерения осевой напряженности электрического поля (E)

в зоне положительного столба разряда проводились методом зондов Лангмюра. Температуру газа (T) определяли при решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки (T_W). При расчетах параметра E/N , где $N = p/k_B T$ – общая концентрация частиц, использовалась величина T , усредненная на $0.5r$. Спектры излучения плазмы регистрировали с помощью монохроматора AvaSpec-2048-2 в диапазоне длин волн 200–1000 нм. Отбор излучения проводился с торцевой части разрядной трубки через кварцевое окно. Разрешение спектральной установки составляло 0.2 нм.

Алгоритм моделирования плазмы базировался на решении стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнения электропроводности плазмы, уравнений химической кинетики образования и гибели нейтральных и заряженных частиц в квазистационарном приближении. Выходными параметрам модели выступали функция распределения электронов по энергиям, константы скоростей процессов при электронном ударе и средние по объему плазмы концентрации частиц [4,6,7].

Результаты и их обсуждение

Увеличение доли гелия y_{He} в исходной смеси в условиях $p, i = \text{const}$ приводит к снижению стационарных значений E/N , которое удовлетворительно воспроизводится по результатам экспериментов и расчетов (рис. 1).

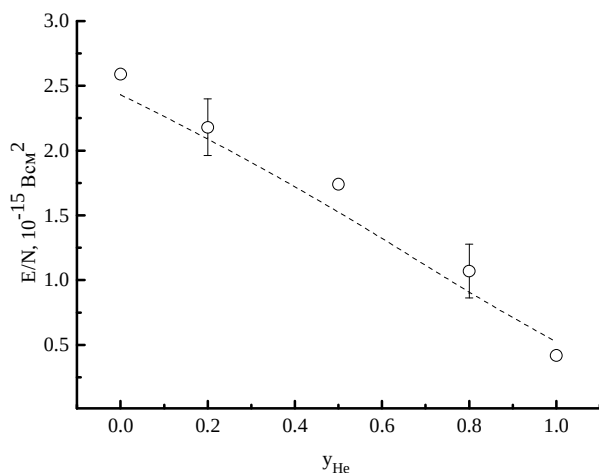


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений E/N в смеси $HCl+He$ при $p = 100 \text{ Па}$, $i = 25 \text{ мА}$.

Расчеты показали, что снижение потерь энергии электронов на возбуждение (колебательное, электронное) и ионизацию молекул HCl с ростом y_{He} не компенсируется аналогичными процессами для атомов He .

Поэтому, не смотря на снижение E/N , имеет место обогащение ФРЭЭ высокоэнергетичными электронами и рост средней энергии электронов $\langle \epsilon \rangle$ (рис. 2). Рост $\langle \epsilon \rangle$ приводит к аналогичному изменению констант скоростей элементарных процессов, пороговая энергия ϵ_{th} которых удовлетворяет условию $\epsilon_{th} \geq \langle \epsilon \rangle$. Было найдено также, что варьирование начального состава смеси $HCl+He$ оказывает заметное влияние на кинетику и концентрацию электронов в плазме. Причиной такого влияния является то, что увеличение $\langle \epsilon \rangle$ с ростом y_{He} компенсируется изменением режима диффузии от свободного к амбиполярному при снижении относительной концентрации отрицательных ионов $\beta = n_-/n_e$. В результате, уменьшаются эффективный коэффициент диффузии электронов D'_e (например, $5.8 \times 10^5 - 5.2 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ при $y_{He} = 0 - 80\%$, $p = 200 \text{ Па}$, $i = 25 \text{ мА}$) и частота их диффузионной гибели $\nu_{dif} \approx D'_e/\Lambda^2$, где $\Lambda^2 = (2.405/r)^2 + (\pi/l)^2$ – диффузионная длина. В сочетании со снижением частоты диссоциативного прилипания, это обеспечивает рост n_e (рис. 2).

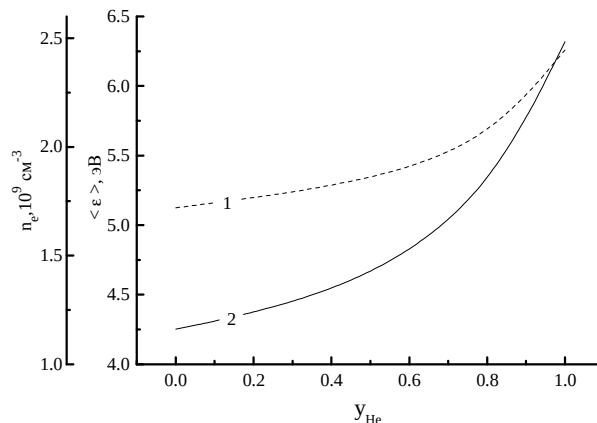


Рис. 2. Средняя энергия (1) и концентрация (2) электронов в смеси $HCl+He$ при $p = 100 \text{ Па}$, $i = 25 \text{ мА}$.

В исследованном диапазоне параметров разряда в излучении плазмы HCl проявляются атомарные и молекулярные компоненты (рис. 3). К первым относятся две группы линий атомарного хлора в областях 430–460 нм (состояние $5p$, $\epsilon_{th} = 11.8 - 11.9 \text{ эВ}$) и 700–900 нм (состояние $4p$, $\epsilon_{th} = 10.4 - 10.8 \text{ эВ}$), а также линии атомов водорода H_α 656.37 нм ($3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$, $\epsilon_{th} = 12.09 \text{ эВ}$) и H_β 486.12 нм ($4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$, $\epsilon_{th} = 12.75 \text{ эВ}$). Наиболее интенсивной и свободной от перекрывания с соседними максимумами среди хлорных линий является Cl 725.67 нм ($4p^4S^0 \rightarrow 4s^4P$, $\epsilon_{th} = 10.6 \text{ эВ}$). Излучение молекул представлено полосой Cl_2 256.4 нм ($2^3P_g \rightarrow 1^3P_u$, $\epsilon_{th} \sim 8.2 \text{ эВ}$) и альфа-системой Фулхера H_2 в области 575–625 нм

($a^3\Sigma_g \rightarrow a^3\Pi_u^-$, $\varepsilon_{th} \sim 13.9$ эВ). Спектр излучения плазмы He представлен группой линий в области 400–900 нм. Наиболее интенсивной и свободной от перекрывания является линия He 587.74 нм ($3d^3D \rightarrow 2p^3P^0$, $\varepsilon_{th}\varepsilon_{th} = 23.07$ эВ). Качественный состав спектров разряда в смесях HCl+He любого состава отвечает простому наложению спектров излучения плазмы индивидуальных газов.

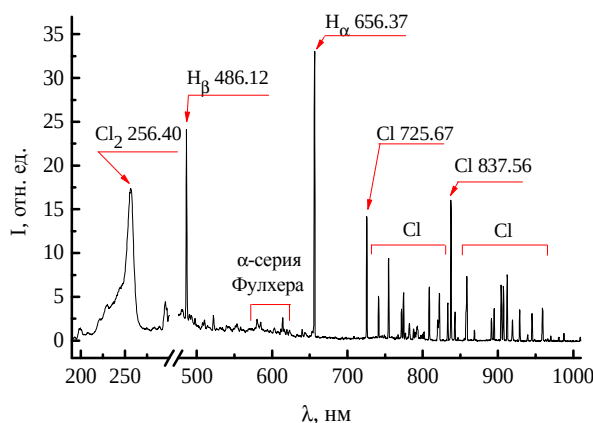


Рис. 3. Спектр излучения плазмы HCl при $i = 25$ мА, $p = 100$ Па.

В условиях непостоянства $\langle \varepsilon \rangle$ и n_e с ростом y_{He} измеренные интенсивности излучения (I) не отражают поведения концентраций частиц из-за изменения эффективности возбуждения, характеризуемой параметром $k_{ex}n_e$, где k_{ex} – константа скорости возбуждения. Таким образом, при известном механизме и сечении возбуждения, относительное изменение концентраций невозбужденных частиц может быть охарактеризовано приведенными интенсивностями излучения $I' = I/(k_{ex}n_e)$ (рис. 4).

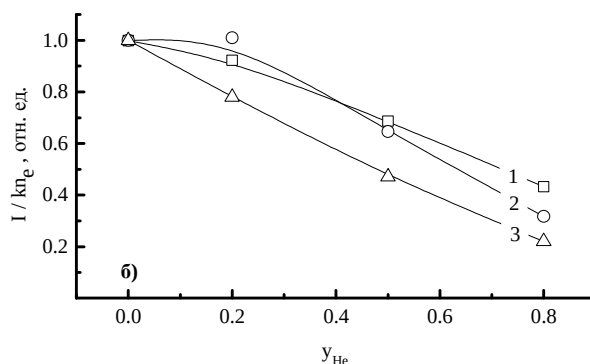
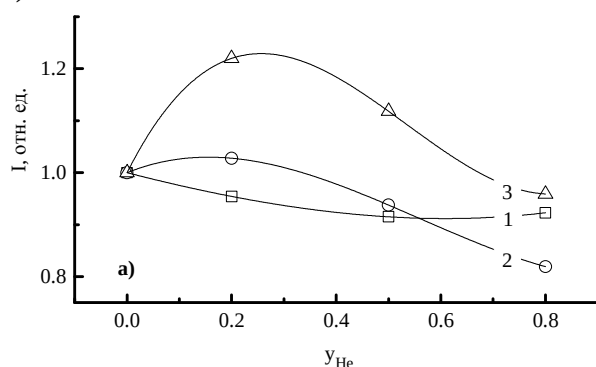


Рис. 4. Влияние начального состава смеси HCl+He на измеренные (а) и приведенные (б) интенсивности излучения H_α 656.37 нм (1), Cl_2 256.4 нм (2) и Cl 725.67 нм (3) при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА.

Особенностью плазмы HCl в рассмотренном диапазоне условий является то, что стационарные концентрации атомов и молекул формируются при существенном влиянии атомно-молекулярных процессов R1: $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ (5.0×10^{-14} см³/с), R2: $Cl + HCl \rightarrow Cl_2 + H$ (3.2×10^{-20} см³/с), R3: $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ (2.0×10^{-11} см³/с) и R4: $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ (8.0×10^{-14} см³/с). При моделировании кинетики нейтральных частиц в рамках рекомендованной в работах [4, 6, 7, 8] кинетической схемы было найдено, что предположение о постоянстве вероятностей гетерогенной гибели атомов хлора (γ_{Cl}) и водорода (γ_H) не обеспечивает согласия в поведении расчетных концентраций атомов (n_{Cl} , n_H) и приведенных интенсивностей их излучения (рис. 5). В то же время, такое согласие может быть получено при использовании в расчетах переменных вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов (рис. 6) и неизменности кинетических характеристик других процессов, включенных в модель.

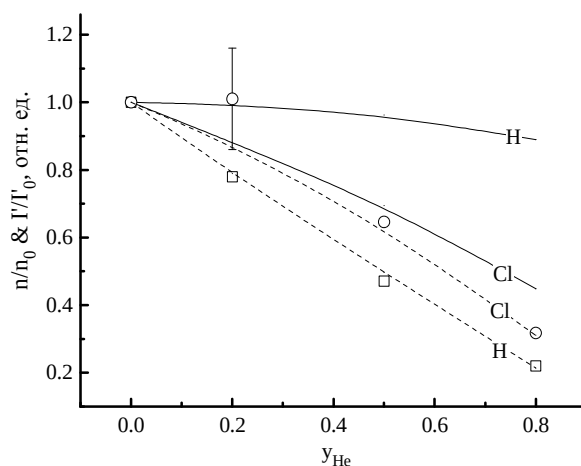


Рис. 5. Относительное изменение $I'_{H,Cl}$ (точки) и расчетных $n_{H,Cl}$ (линии) при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА. Сплошные линии соответствуют γ_{Cl} , $\gamma_H = \text{const}$, пунктир - γ_{Cl} , $\gamma_H \neq \text{const}$ (см. рис. 6).

Обобщая данные рис. 6 и 5 можно заключить, что:

- 1) Максимальное расхождение расчета в предположении γ_{Cl} , $\gamma_H = \text{const}$ с экспериментом наблюдается для атомов водорода. Достижение согласия относительного хода кривых $n_H = f(\gamma_{He})$ и $I'_H = f(\gamma_{He})$ требует варьирования γ_H в пределах порядка величины и более. Низкая чувствительность n_H к изменениям γ_H обусловлена тем, что доминирующим каналом гибели атомов водорода в рассмотренном диапазоне условий являются атомно-молекулярные процессы $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$ и $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$.
- 2) Одинаковый характер зависимостей $n = f(\gamma_{He})$ и $I' = f(\gamma_{He})$ для атомов обоих типов предусматривает противоположные изменения вероятностей их гетерогенной рекомбинации, а именно увеличение γ_H и снижение γ_{Cl} .

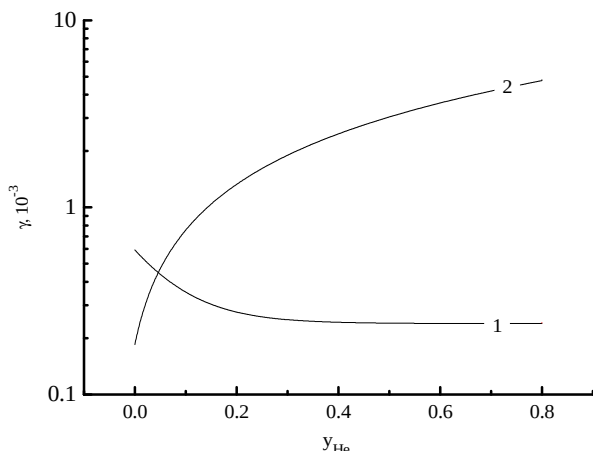


Рис. 6. Влияние начального состава смеси HCl+He на вероятности гетерогенной гибели атомов хлора (1) и водорода (2).

Из данных рис. 7 можно видеть, что поведение γ_H при варьировании начального состава смесей качественно согласуется с изменением температуры стенки реактора T_w . Снижение вероятности рекомбинации с ростом температуры поверхности обычно связывают с уменьшением времени пребывания адсорбированных частиц на центрах адсорбции τ . Характер изменения γ_{Cl} противоречит этому правилу, однако также может быть обусловлен уменьшением τ из-за увеличения интенсивности ионной бомбардировки стенки реактора. Избирательное действие ионной бомбардировки на адсорбированные атомы одного сорта может быть связано с различной энергетикой советующих центров адсорбции. Очевидно, что выяснение данного вопроса требует дальнейших исследований.

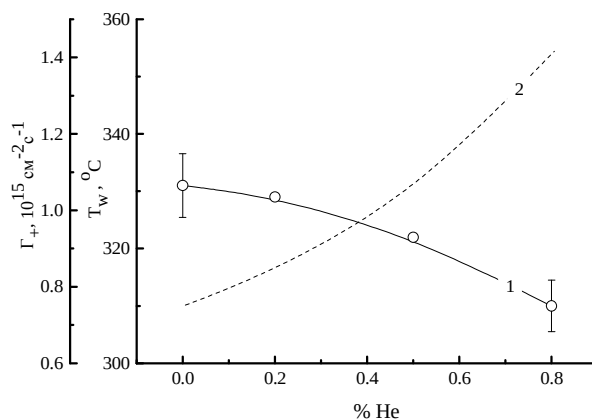


Рис. 7. Влияние начального состава смеси HCl+He на температуру стенки реактора (1) и плотность потока ионов на стенку (2) при $p = 100$ Па, $i = 25$ мА.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 12-07-00217.

Библиографический список:

1. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. М.: Мир, 1987. 420 с.
2. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 264 с.
3. Efremov A.M., Nam-Ki Min, Bok-Gil Choi, Kyu-Ha Baek, Kwang-Ho Kwon. Model-Based Analysis of Plasma Parameters and Active Species Kinetics in Cl_2/X ($X=Ar, He, N_2$) Inductively Coupled Plasmas//Journal of The Electrochemical Society. 2008. P.155.
4. Ефремов А.М., Пивоварёнок С. А., Светцов В.И. Параметры плазмы и механизмы травления металлов и полупроводников в хлороводороде // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 163–175.
5. Ефремов А.М., Светцов В.И., Балашов Д.И. // Известия Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 3. С. 118-122;
6. Юдина А.В., Ефремов А.М., Лемехов С.С., Светцов В.И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 1. С. 36-39;
7. Рыбкин В.В., Исляйкин А.М. Светцов В. И. // Физика и химия обработки материалов. 1997. № 5, с. 60–63; Rybkin V. V., Islyaiyin A. M., Svetstov V.I. // Physics and Chemistry of Materials Processing. 1997. № 5, P. 60–63 (in Russian).
8. Ефремов А.М., Светцов В. И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 104–107.

Кинетика травления GaAs в плазме CCl_2F_2 и его смеси с Ar

Kinetics of GaAs plasma etching in CCl_2F_2 and its mixtures with Ar

Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б., Дунаев А.В., Ваняшов И.А.

Pivovarenok S.A., Murin D.B., Dunaev A.V., Vanyashov I.A.

*НИИ Термодинамики и Кинетики химических процессов
Ивановского Государственного Химико-Технологического университета
153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: sap@isuct.ru*

The investigation of the GaAs etching kinetics in the CCl_2F_2 and $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ was carried out. It was shown that applying of the bias voltage lead to the significant changes in the GaAs etching rate.

Введение

Современный подход к формированию микро- и наноструктур в технологии микроэлектроники в настоящее время представляет собой тесную взаимосвязь технологических подходов обработки материалов и полупроводников с новейшими научными исследованиями в области плазмотехнологий и наукоемких процессов. Так, например, применение плазмы позволяет получать новые уникальные материалы с заданными свойствами, которые трудно получить традиционными методами.

Арсенид галлия в настоящее время является одним из важнейших материалов твердотельной электроники. Он используется для изготовления твердотельных приборов и микросхем СВЧ диапазона, приборов на основе гетероструктур, светодиодов и т.д. [1, 2]. В технологии всех перечисленных приборов при формировании топологии активно используются процессы плазмохимического травления.

Для травления полупроводников группы A^3B^5 (в нашем случае GaAs) обычно используется хлорсодержащая плазма [3]. Это обусловлено тем, что галогениды 5 группы летучи, поэтому эффективно удаляются с поверхности в газовую фазу. Галогениды 3 группы, особенно фториды, обладают низкой летучестью при технологически приемлемых температурах ($< 300^\circ\text{C}$) и чисто фторсодержащая плазма неприменима для травления.

В данной работе объектом исследования является фреон R-12 – CCl_2F_2 . Фреон R-12 (или дифтордихлорметан) – бесцветный газ, без запаха. Фреон очень инертен в химическом отношении, поэтому невзрывоопасен даже при контакте с открытым пламенем, устойчив к

действию кислот и щелочей. Фреон R-12 играет важную роль в промышленности плазменного травления, так как может легко диссоциировать на химически активные радикалы Cl и F. Он часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по разрешению, анизотропии и селективности для большинства известных маскирующих покрытий [4, 5].

На основании вышеизложенного очевидно, что фреон R-12 является перспективным плазмообразующим газом и может применяться в технологии микроэлектроники. Очевидно также, что широкое применение плазмообразующих сред на основе фреона R-12 в технологических целях невозможно без предварительного глубокого изучения спектральных и электрофизических свойств плазмы для создания наиболее благоприятных и оптимальных технологических режимов обработки. Изучение и проработка этих вопросов является важным при изучении кинетики процессов, протекающих в разряде.

Методические вопросы

Эксперименты проводились в условиях ВЧ - разряда в плазмохимической установке «Платран-100ХТ». Рабочая камера представляла собой цилиндр из нержавеющей стали $\varnothing 30$ см. В верхней части камеры располагалось кварцевое окно $\varnothing 18$ см, отделяющее вакуумную зону от медного индуктора в форме спирали. В нижней части камеры находился термостатируемый подложкодержатель, на который подавалось регулируемое отрицательное смещение от независимого источника. Вакуумная система изготовлена из галогеностойкой нержавеющей стали. Откачка

системы производилась механическим пластинчато-роторным (Leybold BCS, производительность 30 м³/час) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTS, производительность 800 л/сек) насосами до предельного давления остаточных газов $\sim 1.33 \times 10^{-4}$ Па.

Эксперименты проводились при давлении рабочего газа $p = 0.19$ Па, вкладываемой мощности $W_{rf}W_p = 950$ Вт и мощности смещения $W_{dc} = 300$ Вт, поток газа составил 20 см³/мин. Температура образцов во всех экспериментах поддерживалась постоянной и составляла 373 К. Образцы представляли собой фрагменты полированных пластин толщиной ~ 500 мкм и размером $\sim 1 \times 1$ см. Каждый последующий образец обрабатывался дольше предыдущего на 30 секунд. Минимальное время обработки составило 30 секунд, а максимальное 180 секунд. Скорость травления измерялась гравиметрически, по изменению массы образца до и после обработки в плазме.

Результаты и их обсуждение

В нашей работе мы проводили сравнительное исследование кинетики плазмохимического травления GaAs при различных параметрах, для выявления оптимального протекания процесса. Эксперименты показали, что даже при длительной (более 10 мин) выдержке GaAs в среде CCl_2F_2 без разряда изменение массы образца находится на уровне погрешности весовых измерений, что позволяет говорить либо об отсутствии реакции, либо о крайне низкой скорости взаимодействия молекул CCl_2F_2 с арсенидом галлия. Поэтому исходные молекулы CCl_2F_2 можно исключить из набора химически активных частиц и в условиях плазменного травления.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические зависимости плазменного травления GaAs в CF_2Cl_2 . Из приведенных зависимостей видно, что убыль массы образца практически на порядок величины выше в том случае, если мы подаем мощность смещения на подложкодержатель. Можно предположить, что это связано с интенсификацией процесса травления посредством ионной бомбардировки поверхности образца, в результате чего увеличивается скорость десорбции продуктов реакции с поверхности пластины.

Использование в качестве рабочего газа CF_2Cl_2 при травлении GaAs позволяет достичь высоких скоростей травления, а для поверхности пластины характерна высокая шероховатость, переосаждение продуктов травления и образование углеродсодержащих полимеров.

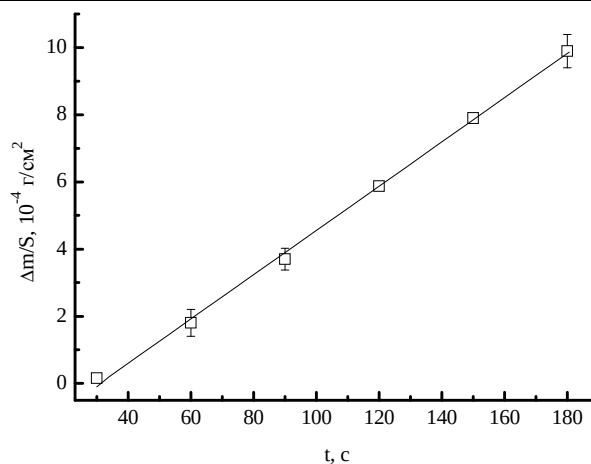


Рис.1. Кинетическая зависимость травления GaAs в плазме CF_2Cl_2 без смещения

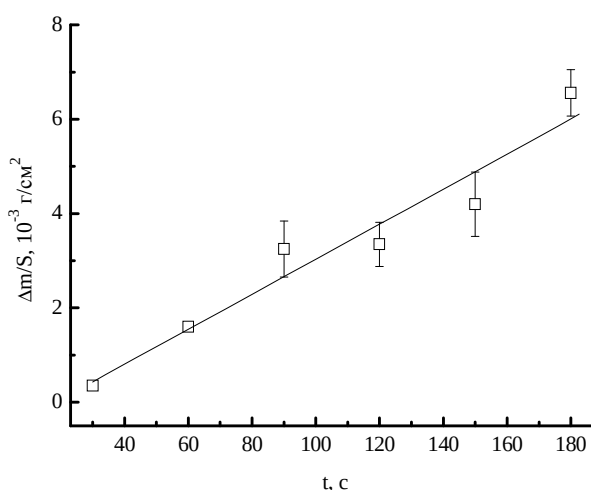


Рис.2. Кинетическая зависимость травления GaAs в плазме CF_2Cl_2 при заданной мощности смещения 300 Вт

Поэтому, в последнее время при плазмохимическом травлении полупроводниковых материалов типа A^3B^5 и в частности GaAs широко используются смеси хлорсодержащих газов с молекулярными (O_2 , H_2) или инертными (Ar, He) газами.

Конкретно в наших экспериментах, в качестве второго газа, мы использовали инертный газ аргон. Получаемая нами смесь фреона R-12 и аргона соответствовала 1:1. На рис. 3 представлена кинетическая зависимость процесса плазменного травления GaAs в смеси R-12/Ar. Как видно из данной зависимости при разбавлении рабочего газа аргоном убыль массы образца незначительно уменьшилась, а именно, приблизительно в 1.5 раза. Данный факт можно объяснить тем, что при разбавлении происходит уменьшение концентрации рабочего газа, который в свою очередь является источником химически активных частиц, посредством которых и осуществляется процесс травления. Таким образом, можно добиться более

равномерного и анизотропного процесса травления.

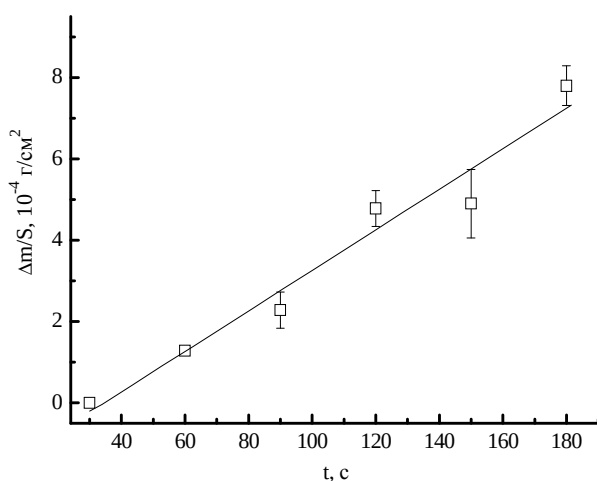


Рис. 3. Кинетическая зависимость травления GaAs в среде газовой смеси фреон R-12/Ar (1/1) без смещения

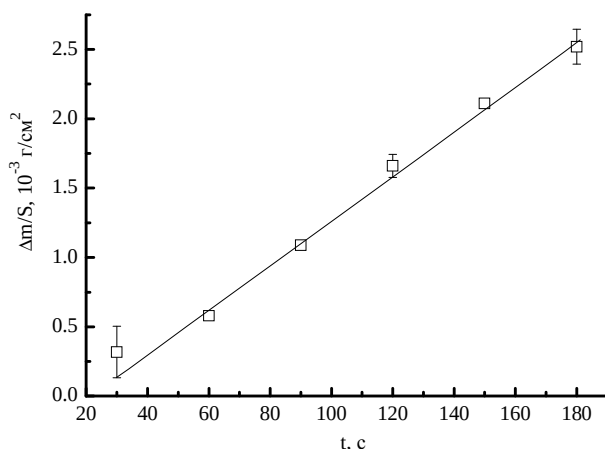


Рис. 4. Кинетическая зависимость травления GaAs в среде газовой смеси фреон R-12/Ar (1/1) при заданной мощности смещения 300 Вт

С целью выявления эффективности ионной составляющей при плазмохимической обработке образцов GaAs в этой смеси, мы так же изменили подаваемую мощность смещения с 0 до 300 Вт. На рис. 4. представлена кинетическая зависимость, из которой можно увидеть, что убыль массы образца увеличилась в среднем в 4 раза, по сравнению с экспериментальными данными, полученными без подаваемой мощности смещения на подложкодержатель. Данный факт так же может быть связан с влиянием ионной бомбардировки на десорбцию продуктов реакции с поверхности образца.

Этот эффект представляет большой технологический интерес, так как позволяет снизить расход газа-реагента, продлить срок службы откачных систем, уменьшить выброс токсичных веществ. Кроме того, с добавлением

аргона к фреону появляется возможность регулировать состояние поверхности обрабатываемого материала, т. е. можно подобрать такие условия, которые обеспечат очистку поверхности и травление полупроводниковых материалов при технологически приемлемых скоростях [6].

Выводы по работе

1. Плазма на основе фреона R-12 позволяет получать приемлемые скорости травления, которых можно достичь, меняя параметры плазмы или использовать различные газы. Так же стоит отметить, что фреон, наряду с остальными газами, например, хлором, является менее токсичным, что делает его перспективным плазмообразующим газом.
2. Разбавление фреона R-12 аргоном позволяет снизить расход рабочего газа при незначительной потере в скорости травления.
3. При подаче смещения на подложкодержатель можно в несколько раз повысить скорость взаимодействия арсенида галлия с химически активной компоненты плазмы.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания. Проект № 1800.

Библиографический список

1. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. // Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники. / СПб.: Лань, **2001**. С. 368.
2. Dale E., Ibbotson. Plasma and gaseous etching of compounds of groups 3 – 5 // Pure and Appl. Chem., 1988. Vol. 60. № 5. P. 703.
3. Дунаев А.В., Пивоваренко С.А., Семенова О.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 6. С. 42–46.
4. G. Smolinsky, R.P. Chang, T.M. Mayer, J. Vac. // Sci. Technol. – 1981. – V. 18. – P. 12.
5. V.K. Lakdawala, S.T. Ko, S. Albin // Bull. Am. Phys. Soc. – 1988. – V. 33. – P. 145.
6. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. Вакуумно-плазменные процессы и технологии: учеб. пособие / ГОУВПО ИГХТУ Иваново. 2006. 260 с.

Кинетика разрушения графитового электрода в подводном торцевом разряде

Kinetics of graphite electrode destruction into underwater end discharge

Силкин С.В.

Silkin S.V.

Институт химии растворов РАН,

153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: SSV-bunker@rambler.ru

The anode deposition occur primary under action of ion bombardment by negative ions. The deposition coefficient is around one. The cathode erosion occur primary as a result electrode material interaction with oxidation particles, which formed during glowing underwater discharge. The contribution of acoustic wave in electrode destruction is negligible. It is analogues situation when the discharge glow at alternating current. Electrochemical processes do not lead to graphite electrode destruction.

Введение

В плазменно-растворных системах, в которых оба электрода находятся в объеме жидкой фазы, под действием внешнего электрического поля протекают процессы, которые условно называют «подводными электрическими разрядами». Положительными их качествами является то, что процесс генерации химически активных частиц происходит в объеме раствора, что повышает эффективность таких процессов, как очистка (и стерилизация) воды [1-3] и модифицирование полимерных материалов [4]. В то же время квазиимпульсный характер горения таких разрядов с возникновением ударных волн создает жесткие условия и приводит к диспергированию материала электрода. Этот эффект может быть вреден, если речь идет об очистке воды. С другой стороны, этот эффект может быть полезен для модифицирования различных поверхностей, в том числе и полимерных, с использованием диспергированных частиц материала электрода.

В связи с этим актуальной задачей является изучение кинетики и механизма диспергирования электрода в подводных разрядах. Это дает возможность применения полученных результатов для оптимизации технологических режимов модифицирования материалов, а также очистки и стерилизации воды.

Ранее были изучены электрические параметры горения подводного торцевого разряда и описаны режимы его горения («тихий» и «активный») [5,6]. Экспериментальная установка для изучения кинетических характеристик разрушения графитового

электрода под действием торцевого разряда описана в [7].

Также известно, что электрические разряды, совмещенные с жидкостью, сопровождаются возникновением звуковой волны [8-10]. В настоящее время ее роль в протекании физико-химических процессах мало изучена. Вместе с тем, генерация звуковых и, тем более, ударных волн может существенно повлиять на ход химических реакций, приводя к появлению новых активных окислительных частиц [11], а также участвовать в физических процессах, таких как разрушение электрода.

Результаты и их обсуждение

Кинетику диспергирования графитового анода при горении торцевого разряда в инертном электролите (сульфат натрия) изучали весовым методом. Кинетические кривые распыления графитового анода в торцевом разряде имеют линейный вид (рис. 1). Показано, что его распыление существенно зависит от режима горения разряда. В «тихом» режиме наблюдалось незначительное распыление электрода, порядка сотых миллиграмм в минуту. Скорость анодного распыления в «активном» режиме резко возрастает и линейно растет с увеличением тока разряда (рис. 2).

По скоростям диспергирования рассчитан коэффициент распыления, как количество распыленных атомов углерода, отнесенных к числу заряженных частиц, попадающих на поверхность графитового электрода, при этом предполагалось, что распыление происходит под действием ионной бомбардировки и весь ток переносится однозарядными отрицательными ионами. Коэффициент распыления графитового анода при горении разряда равен 1.

Оценку скорости разрушения графитового электрода при горении подводного торцевого разряда на переменном токе и графитового катода при горении разряда на постоянном токе проводили изучением состояния поверхности электрода до и после действия разряда. Подробно эта методика описана в [12].

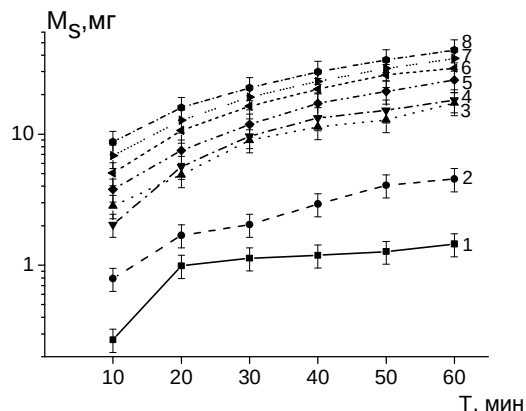


Рис. 1. Кинетические кривые распыления графитового электрода при различных токах: 1 – 0,6-1,7; 2 – 15; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70; 7 – 85; 8 – 100 мА.

Кинетические кривые диспергирования графитового электрода при горении подводного торцевого разряда на переменном токе и графитового катода при горении разряда на постоянном токе показаны на рисунках 3, 4. Скорость катодного распыления линейно растет с увеличением тока разряда и нелинейно растет при горении разряда на переменном токе (рис. 5).

Кинетические кривые диспергирования катода имеют тот же характер, что и кинетические кривые диспергирования анода, однако скорость диспергирования в первом случае как минимум на два порядка ниже, при тех же токах разряда. По всей видимости, это связано с разными механизмами разрушения катода и анода. Из условия квазинейтральности плазмы концентрации отрицательно и положительно заряженных частиц должны быть равны. При равных кинетических энергиях положительно и отрицательно заряженных частиц, скорости диспергирования графитового анода и катода должны были быть сопоставимы при одинаковых условиях горения разряда. Таким образом, механизм разрушения катода связан с другими каналами разрушения электродов. Такими каналами могут быть химическое взаимодействие материала катода с активными частицами, образующимися в плазме, электрохимические процессы с участием материала катода, а также действие звуковой волны.

Для выяснения роли электрохимических процессов в разрушении электрода были

проведены эксперименты, в которых изучали состояние поверхности электрода до и после протекания электролиза в аналогичных условиях при тех же токах, но без зажигания разряда. Анализ состояния поверхности электрода до и после электролиза показал, что электрохимические процессы не принимают

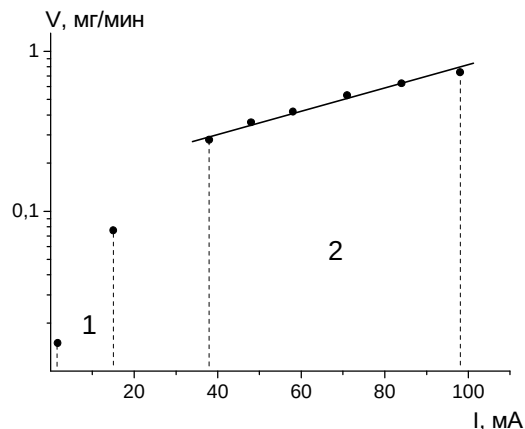


Рис. 2. Зависимость скорости распыления анода от тока разряда: 1 – в «тихом» режиме горения, 2 – в «активном» режиме горения.

участие в разрушении электрода.

Роль влияния звуковой волны на диспергирование электрода изучалась в два этапа. На первом этапе получали спектры звуковых колебаний при горении торцевого разряда в «активном» режиме. На втором этапе изучалось состояние поверхности графитового электрода до и после воздействия на него звуковых колебаний с частотами и мощностями, определенными на первом этапе без зажигания разряда. Спектры мощности звуковых колебаний торцевого разряда, полученные при различных условиях горения, имеют пики в области 2,5, 10 и 20 кГц. Пик в области 20 кГц свидетельствует о наличии низкочастотного ультразвука в плазменно-растворной системе.

Результаты изучения диспергирующего действия звуковой волны на графитовый электрод, которая генерировалась в плазмохимической ячейке с помощью генератора колебаний в течение часа, показали, что скорость его разрушения не превышает 5×10^{-4} мг/ч. Полученная оценка скорости разрушения графитового электрода под действием звуковых колебаний, генерирующихся при горении торцевого разряда, сопоставлена с другими каналами его разрушения (табл.1). Как видно из таблицы 1, оценка роли звуковых колебаний, генерирующихся при горении торцевого разряда, в разрушении электрода позволяет пренебречь ее действием по сравнению с другими каналами его разрушения.

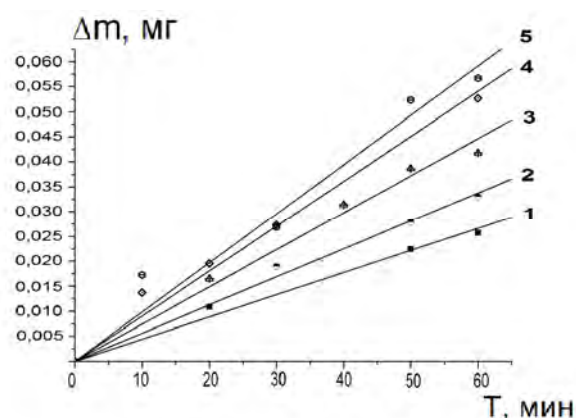


Рис. 3. Кинетические кривые диспергирования графитового катода при различных токах: 1 – 45; 2 – 55; 3 – 65; 4 – 90; 5 – 100 мА.

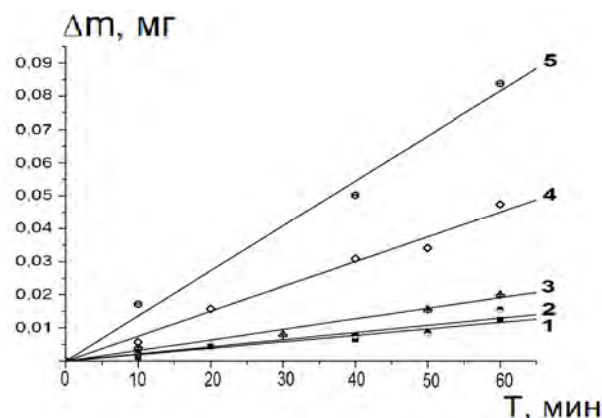


Рис. 4. Кинетические кривые диспергирования графитового электрода при горении разряда на переменном токе при различных токах: 1 – 45; 2 – 60; 3 – 70; 4 – 85; 5 – 100 мА.

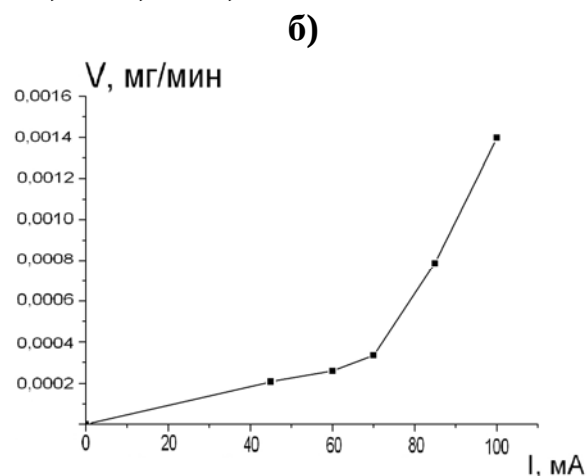
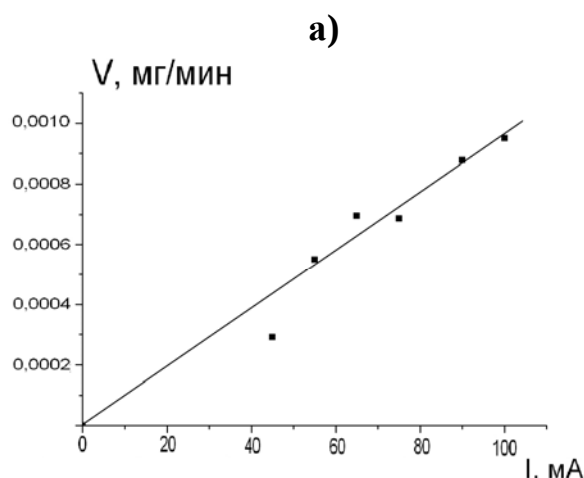


Рис. 5. Зависимость скорости диспергирования графитового электрода от тока разряда: а) при горении на пульсирующем токе, б) при горении на переменном токе.

Таблица 1. Сопоставление каналов разрушения графитового электрода

Вид разрушения графитового электрода	Скорость разрушения графитового электрода*, мг/мин		Основной канал разрушения электрода
	Тихий режим	Активный режим	
Анодное диспергирование	0,02 [7]	0,6 [7]	Ионная бомбардировка отрицательными ионами
Катодная эрозия	-	<0.001 [12]	Взаимодействие материала электрода с активными окислительными частицами
Эрозия электрода при возбуждении разряда на переменном токе	-	< 0.0015 [12]	Взаимодействие материала электрода с активными окислительными частицами, возможна ионная бомбардировка
Влияние звуковой волны		$\approx 10^{-5}$	

* в инертном электролите (сульфат натрия) при токе разряда 100 мА

Анализ результатов по изучению механизма разрушения анода по различным каналам привел к выводу, что анодное диспергирование происходит преимущественно под действием ионной бомбардировки отрицательными ионами. Коэффициент распыления графитового электрода по нашим расчетам близок к единице. Вкладом окислительных процессов в анодное диспергирование можно пренебречь, поскольку оно на два порядка ниже, чем вклад ионной бомбардировки. Вклад звуковой волны в разрушение анода на четыре порядка ниже вклада ионной бомбардировки и на два порядка ниже вклада окислительных процессов, что тем более позволяет им пренебречь. Электрохимические процессы не приводят к разрушению графитового анода.

Катодная эрозия происходит преимущественно в результате взаимодействия материала электрода с окислителем, образующимся при горении торцевого разряда. Вкладом звуковой волны в разрушение катода можно пренебречь, поскольку он на два порядка ниже, чем вклад окислительных процессов. Аналогичная картина разрушения (эрозии) графитового электрода наблюдается при горении торцевого разряда на переменном токе.

Библиографический список

1. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*. **2011**. Т. 54. № 6. С. 3-17.
2. Стройкова И. К., Максимов А. И. // *Электронная обработка материалов*. Т. 38. №6 **2002**. С. 43-49.
3. Поляков О. В., Бадалян А. М., Бахтурова Л. Ф. // *Горение и плазмохимия*. **2003**. Т. 1. №2. С. 187-197.
4. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. // *Химия высоких энергий*. **2007**. Т. 41. №6. С.1-7.
5. Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И. // *Электронная обработка материалов*. **2009**. Т. 45. №6. С. 59-63.
6. Силкин С. В., Парфенюк В. И. // *Электронная обработка материалов*. **2013**. Т. 49. №1. С. 86 - 89.
7. Силкин С. В. // *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технол.* **2013**. Т. 56. № 1. С 59-62.
8. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов*. М.: Наука, **2004**. 496 с.
9. Р. Bruggeman, C. Leys. // *J. Physics D: Applied physics*. **2009**. V. 42. P. 053001(28pp).
10. Максимов А.И., Стройкова И.К. // *Электронная обработка материалов* **2003**. Т. 39. №1, С. 52-58.
11. М.А. Маргулис. *Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях*. М.: Высшая школа, **1984**. 272 с.
12. Силкин С. В., Максимов А. И. // *Изв. ВУЗов. Химия и химич. технол.* **2013**. Т. 56. № 3. С. 99-101.

Кинетика рекомбинации атомов в плазме хлора на образцах кремния

Atoms recombination kinetics on silicon in chlorine plasma

Ситанов Д.В., Кашин В.В.

Sitanov D.V., Kashin V.V.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
153000, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru

In this work, the recombination rate coefficients (probabilities) for chlorine atoms on silicon in Cl_2 plasma were obtained with the use of relaxation-pulse method (RPM). The factors influencing the measurements error were analyzed. The time gaps corresponding to the stable surface were determined.

Введение

Плазменные процессы в последние годы находят все более широкое применение в различных отраслях техники и технологии. Так, например, плазма успешно применяется для обработки и модификации поверхностей различных материалов, в том числе связанных с травлением функциональных слоёв в технологии производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Выгодной особенностью процессов плазменного травления является образование в реакторе свободных радикалов, которые, обладая большой химической активностью, чем молекулы плазмообразующего газа, позволяют достигать более высоких значений скоростей травления, селективности и анизотропии процесса по сравнению с жидкостными травителями.

Методика эксперимента

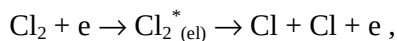
В данной работе в качестве плазмообразующего газа использовался хлор, получаемый непосредственно в вакуумной части реактора методом термического разложения соли CuCl_2 марки ч.д.а. Образцы представляли собой тонкие шлифованные пластины кремния, разделяемые на части из соображений максимальной загрузки реактора не более 25-30%. Плазма тлеющего разряда постоянного тока поддерживалась в термостатируемой части плазмохимического реактора при помощи высоковольтного источника, снабженного схемой прерывания на лампе ГМИ-10. Разряд зажигался в импульсном режиме. Длительность горения разряда составляла в зависимости от реализуемой методики:

а) 160 (420) мс с возможностью варьирования длительности паузы от 1-19 (10-100) мс

(релаксационная импульсная методика (РИМ), реализуемая на переднем фронте импульса тока) б) 777 мс с временем паузы 333 мс (РИМ реализованная за заднем фронте импульса тока). Для получения кинетических спектральных зависимостей в методике «а» (см. выше) использовалась эмиссионная спектроскопия и регистрировалось излучение атомов хлора на дине волны 452,62 нм. (переход $5P^2P_{3/2}^0 \rightarrow 4S^2P_{3/2}$), в методике «б» - адсорбционная спектроскопия на дине волны 321 нм, что соответствовало максимуму полосы поглощения молекулярного хлора и минимуму собственного излучения разряда. Методика эксперимента подробно описана в [1]. Температура образцов, помещаемых в термостатируемую область реактора, и температура стенки самого реактора измерялась с использованием термопары. Давление (100 Па), ток разряда (11 ма) и расход плазмообразующего газа (1,3 $\text{см}^3/\text{с}$) на протяжении всего эксперимента поддерживались постоянными.

Результаты и их обсуждение

Значение концентраций атомов хлора в объеме плазмохимического реактора будет определяться балансом процессов их образования и гибели [2], наиболее значимыми из которых являются: диссоциация хлора при электронном ударе через возбуждение колебаний:



гетерогенная рекомбинация на поверхностях, ограничивающих зону плазмы:

$\text{Cl}_{(\text{g})} + \text{Cl}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cl}_2$ и собственно химическое взаимодействие атомов хлора с кремнием с образованием хлорида (целевой процесс при плазмохимическом травлении). Для целей оптимизации плазмохимического травления, а

также моделирования таких процессов важно иметь данные о вероятностях процессов гетерогенной рекомбинации и химического взаимодействия атомов хлора с образцом, в данном случае с кремнием, как самым распространенным полупроводниковым материалом, используемым в технологии микроэлектроники. Для решения поставленной задачи с использованием РИМ были получены спектральные кинетические зависимости, обработка которых позволила получить константы интересующих нас процессов. Следует отметить, что при реализации РИМ в сочетании с эмиссионной спектроскопией кинетическая зависимость убыли концентрации атомов хлора из реактора получалась из ряда экспериментов для различных длительностей пауз между горением разряда. По сути, кинетическая зависимость получалась поточно из серии экспериментов, в которых параметры разряда были неизменны. Особое внимание уделялось точности поддержания температуры в каждой партии экспериментов.

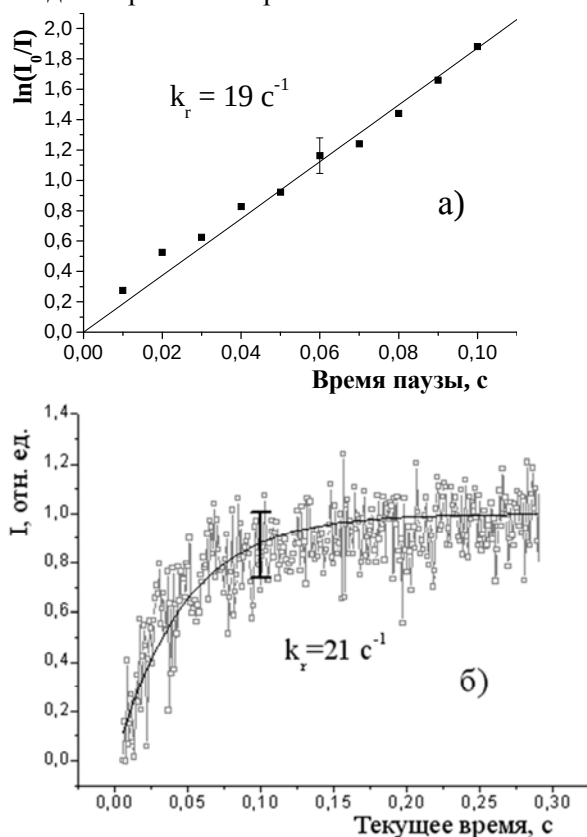


Рис.1. Спектральные кинетические зависимости, полученные с использованием: а – эмиссионной спектроскопии (по переднему фронту импульса тока), б) абсорбционной спектроскопии (по заднему фронту импульса тока, т.е. в паузе импульса тока).

На рис.1 «а» и «б» соответственно приведены спектральные кинетические зависимости, полученные по двум

разновидностям методик, позволившие определить константу процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стенке реактора, выполненного из молибденового стекла марки С-49. Они использовались для определения соответствующих констант процессов на кремнии, так как загрузка образцов в реактор практически никогда не была 100%.

Особенность молекулярного хлора в качестве плазмообразующего газа в подобных экспериментах состоит в том, что гетерогенная рекомбинация атомов хлора в реакторе сопровождается образованием Cl_2 , что позволяет связать кинетику образования молекул хлора с гетерогенной рекомбинацией атомов хлора. Стоит также отметить, что во второй разновидности РИМ (с использованием абсорбционной спектроскопии) производились также определения констант гетерогенной рекомбинации атомов в фазе горения разряда. В пределах погрешности измерений результаты совпадали с фазой паузы между импульсами тока. Данный факт позволил сделать вывод о том, что получаемые результаты можно рассматривать как полученные непосредственно для условий разряда.

Предварительные результаты показали, что определяемые величины (константы и вероятности взаимодействия) действительно не зависят от условий возбуждения разряда и полностью определяются состоянием стенки, ограничивающей зону плазмы. Сказанное в полной мере соответствует экспериментам, проводимым при низких температурах и установившихся потоках зараженных частиц и квантов УФ - излучения на поверхность образцов кремния. Так было получено, что в диапазоне температур 20-40 °С вероятность гетерогенной рекомбинации атомов хлора на кремнии $g_r(\text{Si}) = 2,3 \times 10^{-2}$, а вероятность с учетом химического взаимодействия хлора с кремнием $g_\Sigma(\text{Si}) = 6,8 \times 10^{-2}$. Таким образом, химическое взаимодействие кремния с хлором (в основном с атомарным хлором – т.н. плазмохимическое травление) наблюдается даже при низких температурах. При этом продукты взаимодействия не накапливаются на поверхности, они эффективно удаляются, реакция травления идет в кинетическом режиме и полное количество центров рекомбинации на поверхности кремния остается неизменным.

С повышением температуры состояние поверхности и динамика выхода ее на стационарное при данных условиях состояние (после очередной паузы импульса тока) меняется. В работе на основе анализа временных зависимостей величины константы химической

рекомбинации атомов хлора обоснованы три температурных интервала, в каждом из которых динамика выхода состояния поверхности кремния на стационарное состояние различна. Таким образом, различны и временные интервалы для различных температур, в которых возможно определение абсолютных значений констант процессов химического взаимодействия кремния с активными частицами плазмы хлора. На рис. 2 приведены примеры хода $k_{\Sigma(\phi), Si}$ для различных температур.

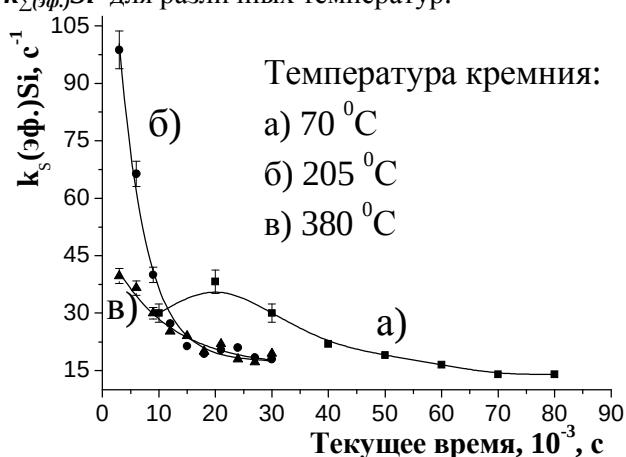


Рис.2. Зависимость экспериментальной эффективной константы химической рекомбинации атомов хлора от времени, прошедшего от начала эксперимента.

Зависимость а) рис.2 относится к первому температурному интервалу (по нашим оценкам это температура до 130 °C). В этом температурном интервале основными травящими частицами являются атомы хлора, в начальный момент времени (в среднем в течении 20 мс) осуществляется очистка поверхности и устанавливается ее стабильное (стационарное) состояние за счет установившихся потоков заряженных частиц на поверхность, ограничивающую зону плазмы. Зависимость б) рис.2 – это пример зависимости, относящейся ко второму температурному интервалу. Как видно из рисунка, здесь отсутствует начальный участок, связанный со стабилизацией параметров состояния стенки поверхности, ограничивающей зону плазмы. Скорее всего, это связано с интенсивными процессами десорбции продуктов взаимодействия плазмы хлора с кремнием в паузе импульсов тока. Однако интенсивное плазмохимическое взаимодействие уже в начальные моменты импульса тока приводит к пассивации поверхности кремния хлоридом. В связи с этим, вероятности рекомбинационных процессов в этом температурном интервале следует определять в области малых времен (до 5 мс). Далее с ростом температуры свыше 240 °C

одновременно с взаимодействием кремния с атомами хлора равновероятным становится газовое травление кремния молекулярным хлором. Поверхность кремния покрывается сплошным слоем хлорида, наблюдаемым даже без использования микроскопа, резко возрастает потребление галогена (на поддержание требуемого давления в системе приходилось увеличивать расход плазмообразующего газа в 3, а в ряде случаев даже в 4 раза).

Для реализации данной методики важным является вопрос, касающийся характерных времен установления стационарных потоков заряженных частиц на стенку реактора, так как только в случае установившихся потоков можно говорить о возможности определения констант (вероятностей) процессов рекомбинации химически активных частиц на стенке реактора или на исследуемых образцах. Самые общие рассуждения относительно суммарного кондактанса разрядного промежутка, как элемента электрической цепи, приводят к выводу о том, что переходные процессы на фронтах переключения сигнала должны зависеть от концентрации носителей зарядов (электронов и ионов). Стационарная концентрация электронов (легких заряженных частиц), как известно, устанавливается быстрее ионов. Таким образом, вид переходных процессов на фронтах переключения сигнала будет определяться мгновенной концентрацией ионов разрядного промежутка. С другой стороны, именно наличие ионов, относительно тяжелых заряженных частиц по сравнению с электронами, дрейф которых сопровождается не только переносом зарядов, но и вещества – определяет специфику реактивной составляющей разрядного промежутка. Именно эта реактивная составляющая будет формировать дифференцирующую цепочку в цепи регистрации сигнала. Другими словами, можно ожидать формирование на фронтах переключения сигнала системы сбора данных, как равноправной части электрической схемы установки, переходных процессов как, например, в катушке индуктивности. На рис. 3 показана типичная временная зависимость сигнала на катушке индуктивности, работающей в импульсном режиме. Проводя аналогии с разрядным промежутком можно сказать, что емкостная фаза будет реализоваться в паузе горения разряда, индуктивная – будет соответствовать моменту его включения.

Далее на рис. 4 приведены временные зависимости переходных процессов плазмохимического реактора нашей установки. Их анализ позволил заключить, что

формирование ионных потоков на поверхность, ограничивающую зону плазмы, заканчивается за время порядка долей миллисекунды, что много меньше характерных времен гетерогенной и химической рекомбинации атомов хлора в разряде.



Рис.3. Осциллограмма работы индуктивной элемента электрической схемы.

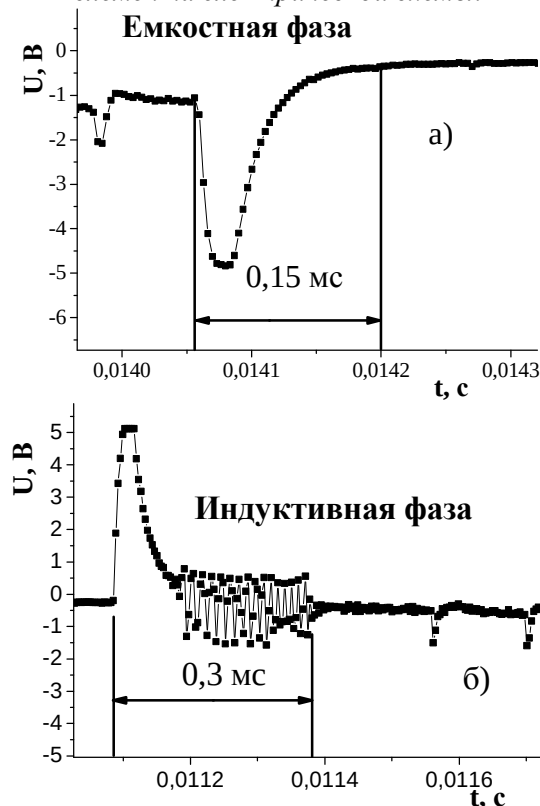


Рис.4. Емкостная - а) и индуктивная - б) фазы переходных процессов на фронтах переключения сигнала.

Две разновидности РИМ, оговоренные ранее, позволяют определять константы (вероятности) процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на образце исследования, а также константы (вероятности) химического взаимодействия. Они получались путем обработки кинетических зависимостей, примеры которых, показаны на рис.1. Результаты их обработки показывают, что

гибель атомов хлора протекает по первому кинетическому порядку относительно их концентрации. На рис.5 приведены зависимости эффективных констант процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхности, ограничивающей зону плазмы (а) и химического взаимодействия атомов хлора с кремнием (б) от температуры. При построении зависимости (б) были учтены оговоренные ранее ограничения по определению соответствующей константы, связанные с работой в одном из температурных интервалов.

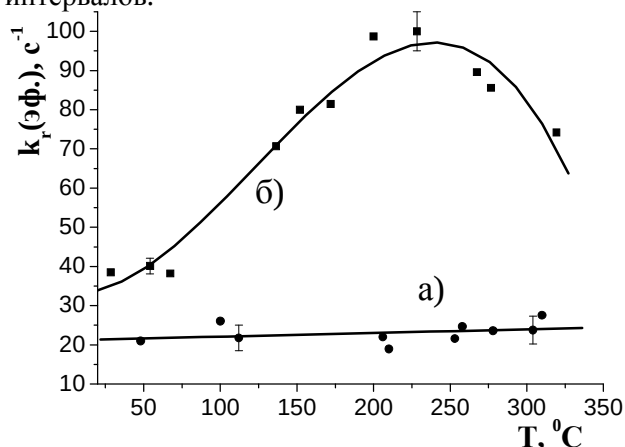


Рис. 5. Эффективные значения констант рекомбинации хлора.

Из данных рис. 5 видно, что основной вклад в убыль концентрации атомов хлора в реакторе дает химическое взаимодействие атомов хлора с кремнием. Гетерогенная составляющая, подчиняющаяся механизму Или - Ридилла, практически не влияет на процесс уменьшения концентрации атомов хлора в разрядном промежутке, однако данный процесс все же необходимо учитывать при подробном математическом моделировании процессов плазмохимического травления.

Абсолютные значения соответствующих констант определялись с учетом реальных площадей, занимаемых образцами в реакторе (в положительном столбе тлеющего разряда) и общей полезной площади плазмохимического реактора. Вероятности процессов рассчитывались по методике, приведенной в [3].

Библиографический список

1. Кириллов Ю.В., Ситанов Д.В. // ХВЭ. **2004.** Т.38. №3. С. 234.
2. Ефремов А.М., Светцов В.И., Ситанов Д.В.// ТБТ. **2008.** Т.46. №1. С 1.
3. Macko P., Veis P., Cernogora G. // *Plasma Sources Sci. Technol.* **2004.** V.13. P.251.

Секция 2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Моделирование разряда пониженного давления в азоте над водным катодом

The modeling of the low pressure discharge in nitrogen under water cathode

Коновалов А.С., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Смирнов С.А.

Kononov A.S., Shutov D.A., Ivanov A.N., Smirnov S.A.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: shutov@isuct.ru*

We report the results of the chemical composition modeling for an low pressure DC nitrogen discharge with water cathode. The modeling was based on the combined solution of Boltzmann equation for electrons, equations of vibrational kinetics for ground states of N_2 , O_2 , H_2O and NO molecules, equations of chemical kinetics and plasma conductivity equation. Calculations were carried out using experimental values of E/N , current density and gas temperatures. The effect of H_2O molecules transferred from the cathode on the plasma composition, ionization processes and electron energetic characteristics was studied.

Введение

Исследование механизмов образования активных частиц плазмы и установление закономерностей процессов, протекающих в разряде с электролитным катодом, представляет фундаментальный интерес в области физики и химии неравновесной плазмы. Плазма такого разряда вместе с жидкой фазой является единой самосогласованной неравновесной системой. Ее физическое состояние определяется с одной стороны – внешними параметрами разряда, а с другой – характером процессов взаимодействия ее активных агентов с различными компонентами жидкого электролита. Целью работы являлся анализ кинетики и механизмов физико-химических процессов, формирующих стационарные параметры и состав активных частиц разряда постоянного тока пониженного и атмосферного давления с жидким водным катодом в атмосфере азота.

Методика экспериментов и расчетов

Эксперимент выполнялся на установке, схема которой описана нами в [1]. Разряд постоянного тока возбуждали между заостренным штыревым анодом и поверхностью дистиллированной воды, которая служила катодом внутри проточного стеклянного реактора. Эксперименты проводились при токе разряда 40 мА в диапазоне давлений рабочего газа (p) 0,1–1 атм.

Измерение вольтамперных характеристик разряда, также как и измерения распределения потенциала по длине разряда, производили с

помощью прецизионного мультиметра Fluke 289. Характерные размеры разряда, необходимые для расчета плотности тока, находились по фотографиям разряда.

Для регистрации спектров излучения разряда использовался двухканальный спектрофотометр Avaspec–2048FT-2. Спектры регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.

Для нахождения концентраций частиц в газовой фазе совместно решались: кинетическое уравнение Больцмана для электронов, уравнения химической кинетики и колебательной кинетики для $N_2(X)$, $O_2(X)$, $H_2O(X)$ и $NO(X)$. Процедура расчетов описана в работе [2]. Концентрацию электронов находили из проводимости плазмы. При решении уравнения Больцмана учитывались столкновения электронов с молекулами N_2 , O_2 , H_2O , NO и с атомами $O(^3P)$, Ag (сечения соударений см. [3–5]). Расчет проводился с учетом сверхупругих соударений с колебательно-возбужденными молекулами N_2 , O_2 , NO , H_2O в основном электронном состоянии. Не учитывались электрон – электронные соударения вследствие их малого влияния на результат при рассматриваемых в работе внешних параметрах. Процедура расчетов заселенностей нижних колебательных уровней молекул N_2 , O_2 , NO , H_2O описана в работе [3, 5]. Уравнения химической кинетики для этих же молекул, их возбужденных состояний и продуктов диссоциации решались по процедуре,

описанной в работе [5] с учетом процессов приведенных в [2].

Экспериментальные результаты и численное моделирование

В эмиссионном спектре разряда, присутствует излучение не только компонентов исходного плазмообразующего газа (полосы 1^+ и 2^+ систем N_2) и компонентов раствора (полосы OH, линии H и O), но продуктов реакций в объеме плазмы (γ -система NO). Полосы излучения $OH(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi)$ и линии H_α , H_β , O(I) указывают на перенос в зону плазмы молекул воды и их диссоциацию. По распределению интенсивности в электронно-колебательной полосе $N_2(C^3\Pi_u, V'=0 \rightarrow B^3\Pi_g, V''=2)$ с неразрешенной вращательной структурой найдена вращательная температура, а по относительным интенсивностям полос 2^+ системы секвенции $\Delta V=+3$ – эффективная колебательная температура, характеризующая заселенности нижних колебательных уровней $N_2(C^3\Pi_u)$. Изменение давления не сильно влияет на температуру газа и колебательную температуру $N_2(C^3\Pi_u)$ (рис. 1). В то же время напряженность поля в плазме с ростом давления существенно растет (рис. 2).

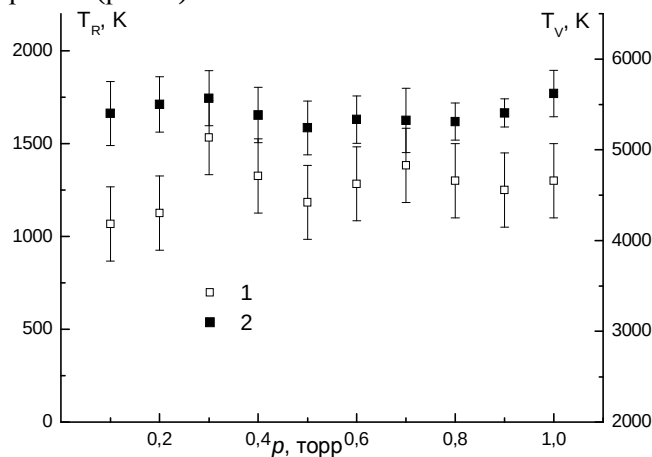


Рис. 1. Вращательная (1) и колебательная (2) температура $N_2(C^3\Pi_u)$ в разряде азота

Основной проблемой при расчете кинетических характеристик электронов является отсутствие надежных данных по точному составу газа в разряде (по оценкам других авторов концентрация молекул воды в плазме с жидким электролитным катодом меняется от сотых долей до десятков процентов). В расчете можно варьировать мольную долю воды в исходном плазмообразующем газе, при этом в качестве критерия адекватности модели использовать измеренные интенсивности излучения полос второй положительной системы азота (рис. 3), окиси азота (II), гидроксил радикала $OH^\cdot$ и линий атомарного водорода (рис. 4).

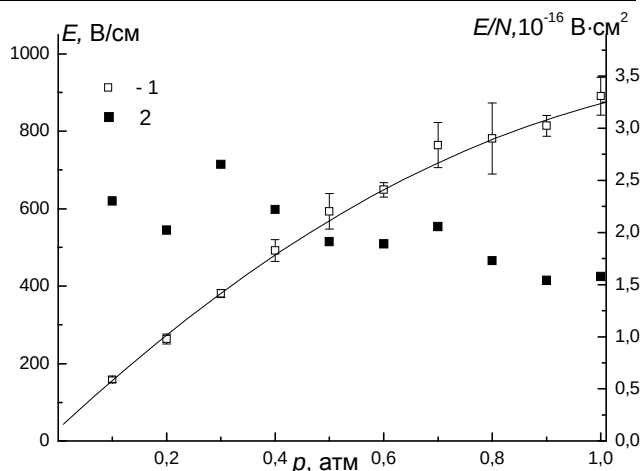


Рис. 2. Продольная напряженность поля (1), и приведенная напряженность электрического поля (2) в разряде N_2

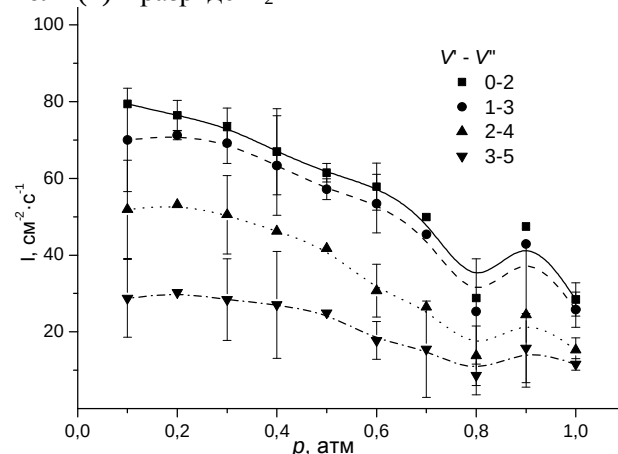


Рис. 3. Интенсивность излучения полос азота $C^3\Pi_u, V' \rightarrow B^3\Pi_g, V''$ в разряде азота (точки – эксперимент, линии – расчет)

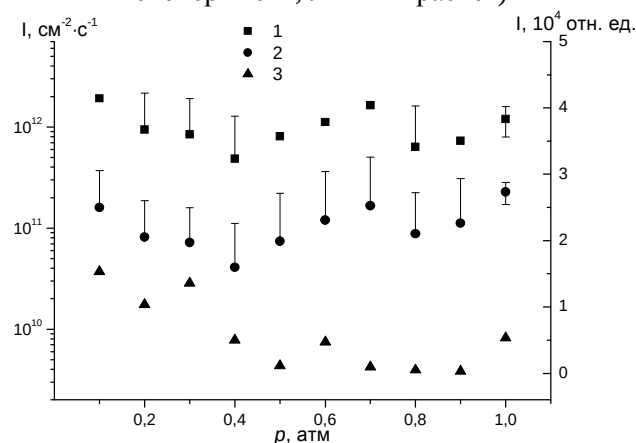


Рис. 4. Интенсивность излучения линий атомарного водорода H_β (1) и H_α (2) и полосы $OH(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi, \lambda=336 \text{ нм})$ (3)

На рисунке 5 приведены результаты расчета функции распределения электронов по энергии при разных давлениях плазмообразующего газа. Средняя энергия электронов снижается с ростом давления (рис. 6). Рассчитанная по проводимости плазмы средняя концентрации электронов лежит в диапазоне $(1-8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и

увеличивается с ростом давления (рис. 6) На рисунке 7 представлены концентрации некоторых частиц плазмы с максимальными молярными долями в газовой фазе.

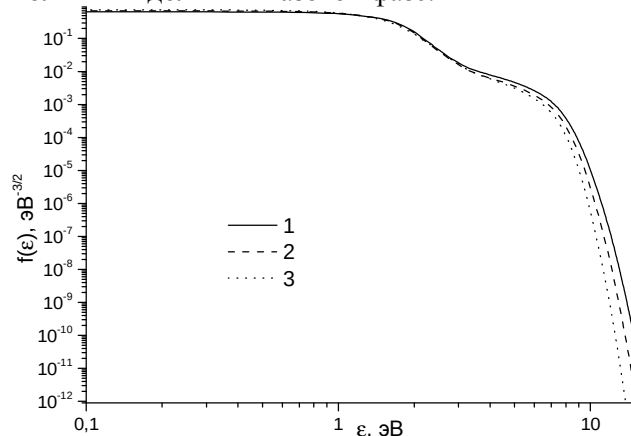


Рис. 5. Функция распределения электронов по энергии при давлении азота 0,1 (1), 0,5 (2) и 1 атм (3)

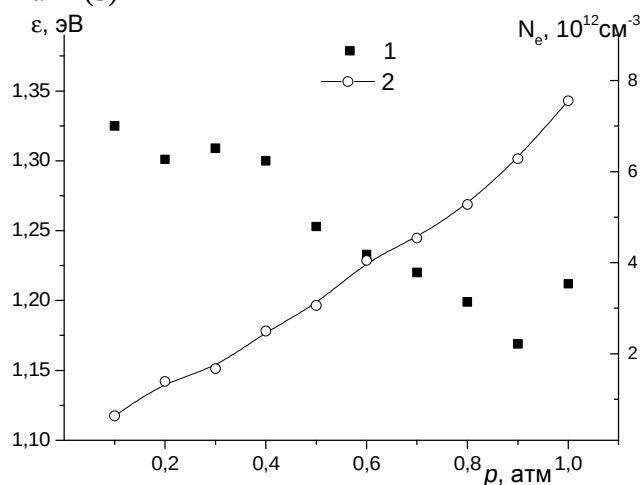


Рис. 6. Средняя энергия (1) и концентрация электронов (2) в разряде азота

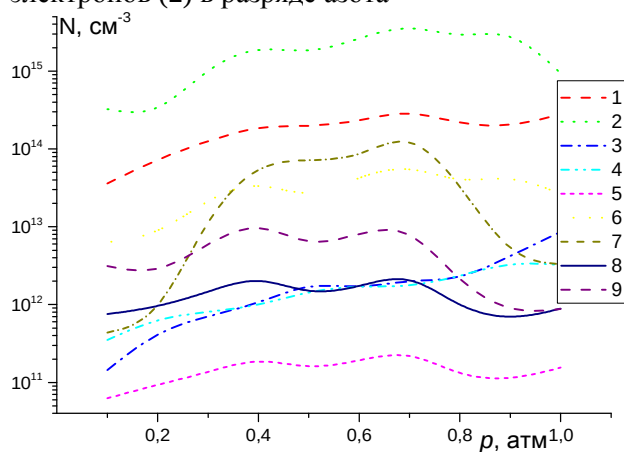


Рис. 7. Концентрации $N_2(A^3\Sigma)$ (1), H_2O (2), NO (3), O_2 (4), $N_2(B^3\Pi_g)$ (5), OH (6), H_2 (7), $N_2(a')$ (8) и $N(^4S)$ (9) в разряде азота

Рисунок 8 показывает эффективные колебательные температуры состояния $N_2(C^3\Pi_u)$, рассчитанные по экспериментально измеренным

интенсивностям излучения полос второй положительной системы секвенции $\Delta V=+3$. Заселенности колебательных уровней электронного состояния $N_2(X^1\Sigma_g^+, V)$ найдены решением системы уравнений, связывающих заселенности с интенсивностями $I(V)$ полос переходов $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Эти уравнения решали совместно с уравнением Больцмана, уравнением электропроводности плазмы и уравнениями колебательной кинетики для $N_2(X)$, $O_2(X)$, $NO(X)$ и $H_2O(X)$. Предполагали, что заселение колебательных уровней $C^3\Pi_u$ осуществляется электронным ударом с уровней $X^1\Sigma_g^+, V$, а дезактивация – тушением в соударениях с молекулами N_2 , O_2 , NO , H_2O и атомами Ar , O , N . Использовали экспериментальные значения E/N и температуры газа; молярную долю H_2O в плазме варьировали, добиваясь минимальной суммы квадратов отклонений рассчитанных значений $I(V)$ от экспериментальных. Во всем диапазоне исследуемых давлений хорошего согласия удалось достичь при содержании молекул воды в разряде в 0,9% и молярной доле кислорода 10^{-5} . Необходимо отметить, что изменение содержания паров воды в азоте существенно изменяет расчетную величину заселенностей колебательных уровней $N_2(C^3\Pi_u)$. Таким образом, можно достаточно точно подобрать состав газовой фазы.

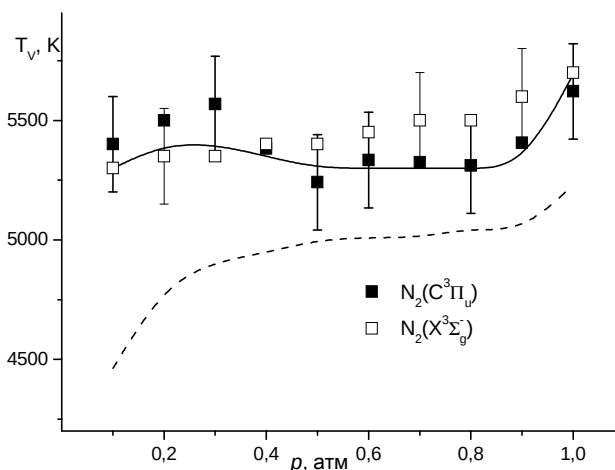


Рис. 8. Эффективная колебательная температура $N_2(C^3\Pi_u)$ и $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет при $Y(H_2O)=0,9\%$, пунктирная линия – расчет при $Y(H_2O)=2,0\%$)

На рисунке 9 представлены рассчитанные эффективные колебательные температуры молекул воды, кислорода и окиси азота (II). Во всем исследуемом интервале параметров колебательные температуры для валентного типа колебаний молекулы воды и кислорода значительно ниже, чем колебательные температуры $NO(X)$ и деформационного типа

колебаний молекулы воды. Это объясняется существенно отличающимися частотами V-V релаксации КВМ $\text{H}_2\text{O}(010)$ на $\text{N}_2(\text{X}, V>0)$.

Расчеты показали, что ФРЭЭ неравновесна, соударения с молекулами H_2O приводят к уменьшению доли “быстрых” электронов, однако это слабо сказывается на константах скоростей процессов с относительно низкими пороговыми энергиями (как и в работе [6]). Основное влияние на формирование ФРЭЭ оказывают упругие соударения и возбуждение колебательных уровней молекул N_2 и H_2O : около 95 % энергии электронов расходуется на возбуждение колебательных состояний молекул.

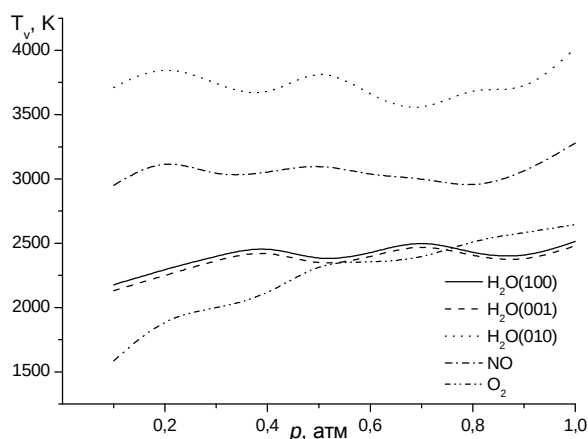


Рис. 9. Эффективные колебательные температуры

Заключение

На основе полученных экспериментальных данных проведено моделирование плазмы тлеющего разряда пониженного давления в азоте с жидким водным катодом. Таким образом, плазма разряда атмосферного и пониженного давления с жидким водным катодом представляет собой неравновесную систему, физические характеристики которой тесно связаны с переносом компонентов раствора в плазму. Этот перенос, обусловленный ионной бомбардировкой жидкого катода, является аналогом катодного распыления в разряде низкого давления. С другой стороны, влияние переноса компонентов раствора на физические характеристики плазмы принципиально подобно наличию обратных связей в этой сложной самосогласованной системе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 14-02-01113 А.

Библиографический список

1. D. Shutov, A. Ivanov, S. Smirnov, V. Rybkin // *Publ. Astron. Obs. Belgrade*. **2010**. V.89. P. 273.
2. Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Process*. **2014**. V.34. P.721. DOI : 10.1007/s11090-014-9539-z.
3. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // *Теплофизика высоких температур*. **2010**. Т.48. №4. С. 498.
4. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // *Теплофизика высоких температур*. **2002**. Т. 40. № 3. С. 357.
5. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. // *Теплофизика высоких температур*. **2002**. Т. 40. N. 2. С. 189.
6. Коновалов А.С., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. **2013**. Т.56. №11. С. 44.

Концентрации и потоки активных частиц тлеющего разряда в аргоне

Concentrations and flows of active particles glow discharge in argon

Шибает С.А., Кадников Д.В., Смирнов С.А.

Shibaev S.A., Dzbaai K.A., Smirnov S.A.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр.Шереметевский, 7
E-mail: nerik20@yandex.ru*

The results of calculations of the concentrations of the neutral particles in the positive column of direct current discharge in argon. Calculations are based on the joint solution of Boltzmann equation and equations of chemical kinetics for ground and excited states of Ar. Results are compared with the measured intensities of radiation lines of Ar

Введение

Обработка в плазме аргона находит все более широкое применение в технологии. Однако, необходимые для оптимизации технологических процессов и контроля за их протеканием, систематические данные, о концентрациях и потоках основных активных частиц зачастую не являются полными. Оптимизация таких процессов требует сведений о скоростях образования и гибели различных активных частиц плазмы. Как правило, эксперимент дает сведения о концентрациях частиц, а не о скоростях соответствующих процессов. Поэтому моделирование кинетики процессов является фактически одним из эффективных инструментов исследования механизмов плазмохимических реакций. Получение данной информации в широком диапазоне внешних условий разряда в аргоне является актуальной.

Результаты и их обсуждение

Измерения проводились в положительном столбе проточного разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе с внутренним диаметром 3 см, изготовленном из стекла марки С-52, с полыми электродами в боковых отростках. Диапазон давлений составлял 50–300 Па, токов разряда 20–110 мА. Расход газа соответствовал линейной скорости потока 30 см с⁻¹ при нормальных условиях. Напряженность продольного электрического поля E определялась по напряжению компенсации тока в цепи двух зондов диаметром 20 мкм и длиной 3 мм. Излучение плазмы из осевой зоны (диаметром 5 мм и длиной 35 см) разряда регистрировалось монохроматором AvaSpec 2048-FT2. В спектре излучения разряда были

зафиксированы интенсивности излучения 18 линий аргона (рис. 1). Интенсивность излучения всех линий пропорциональна току разряда и падает с увеличением давления газа (рис. 2,3). Экспериментально измеренная напряженность электрического поля в положительном столбе разряда представлена на рис. 4. Одна из фундаментальных характеристик слабо-ионизированной плазмы является температура нейтрального газа. Её определение в плазме аргона представляет собой не тривиальную задачу. Часто используемая для этого методика определения вращательной температуры молекулярного компонента (например, N₂ или O₂) не применима. Даже небольшая добавка (в 1–2 %) молекулярного газа может не только приводить к существенному изменению электрофизических параметров разряда в аргоне, но появлению дополнительных объемных источников нагрева газа. В данной работе температуру газа определяли методом двух термодпар, данная методика впервые была предложена в [1]. Необходимые теплофизические постоянные брались из [2]. Зависимости T_g и E/N от давления при фиксированном токе разряда являются типичными для разрядов, горящих в диффузионном режиме [3], когда гибель зарядов происходит при их рекомбинации на стенках реактора, а не в реакциях, протекающих в объеме плазмы (рис. 5, 6).

Функция распределения электронов по энергиям (рис. 7), была рассчитана путем численного решения кинетического уравнения Больцмана. Методика расчета подробно изложена в [4]. В расчете учитывались процессы подробно перечисленные в работах [5, 6].

Адекватность предложенной математической модели проверялась по согласию экспериментально измеренных и рассчитанных интенсивностях излучения линий аргона (рис. 8).

Концентрация возбужденных состояний аргона, увеличивается пропорционально току разряда и проходит через максимум при 100 Па с ростом давления газа (рис 9).

Расчёт плотности потоков активных частиц плазмы аргона на стенку реактора (рис. 10) показал, что максимальными значениями обладают потоки УФ квантов излучения аргона $(2\div5)\cdot 10^{16} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. На рис. 10. приведены

экспериментально измеренные потоки положительных ионов на стенку реактора $(8\div6)\cdot 10^{14} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Поток метастабильных атомов аргона на стенку реактора проходит через максимум с ростом давления газа (рис 10). Таким образом, представленная модель процессов в плазме аргона позволяет предсказывать изменения концентраций основных компонентов при варьировании внешних параметров разряда. С точки зрения обработки поверхности можно ожидать, что основными активными частицами тлеющего разряда в аргоне являются УФ кванты и в области малых давлений и метастабильные атомы аргона.

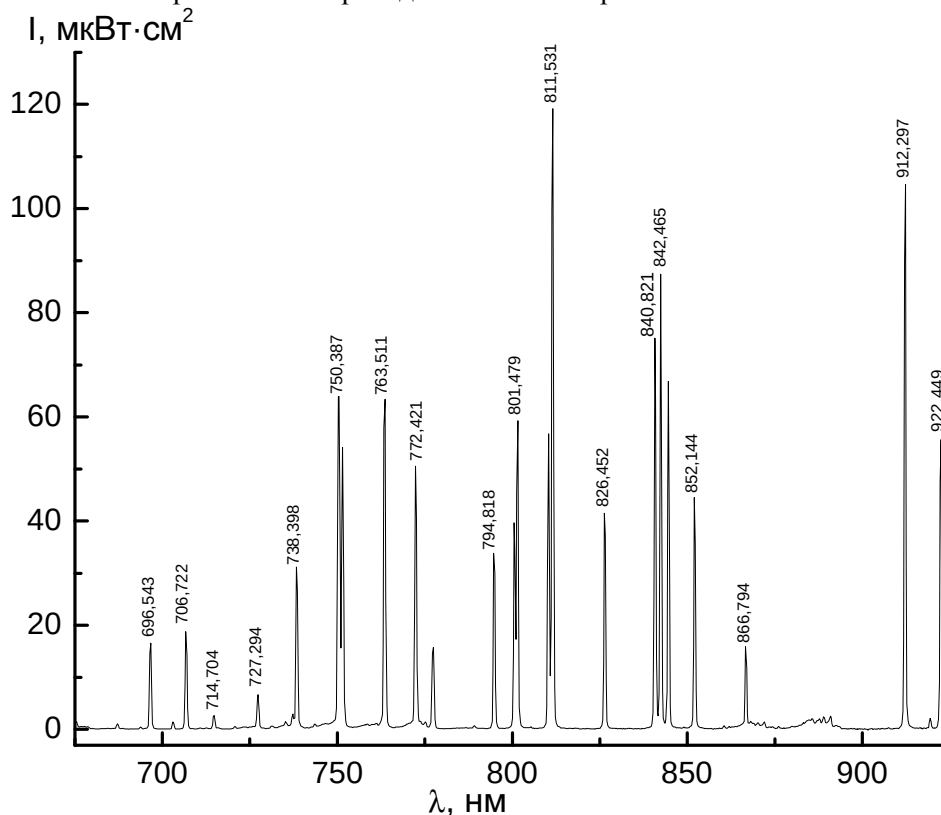


Рис. 1. Участок спектра излучения плазмы аргона.

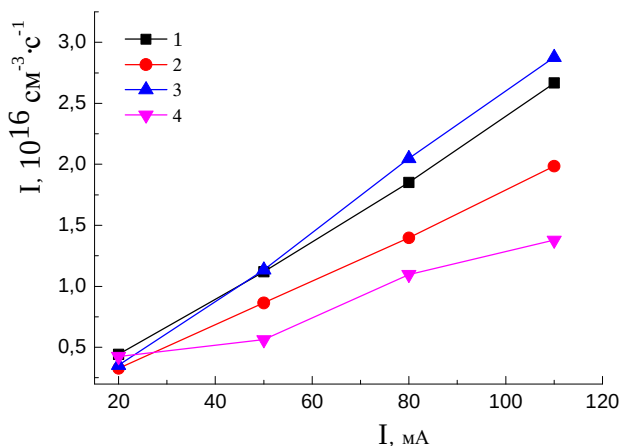


Рис. 2. Зависимость интенсивностей линий Ar: 912,297 (1); 842,467 (2); 811,531 (3); 750,387 нм (4) от тока разряда. Давление газа 100 Па.

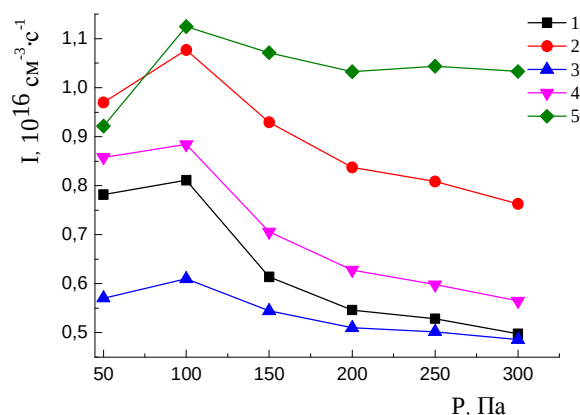


Рис. 3. Зависимость интенсивностей линий Ar: 826,452 (1); 801,479 (2); 794,818 (3); 772,421 (4); 763,511 нм (5). Ток разряда 80 мА.

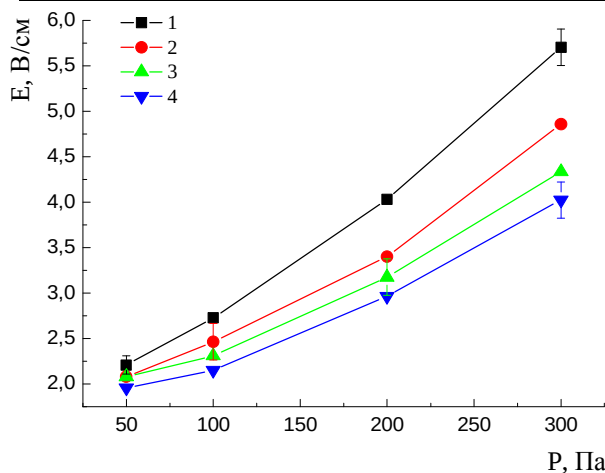


Рис. 4. Зависимость напряженности электрического поля от давления газа. Ток разряда 20 (1); 50 (2); 80 (3); 110 мА (4).

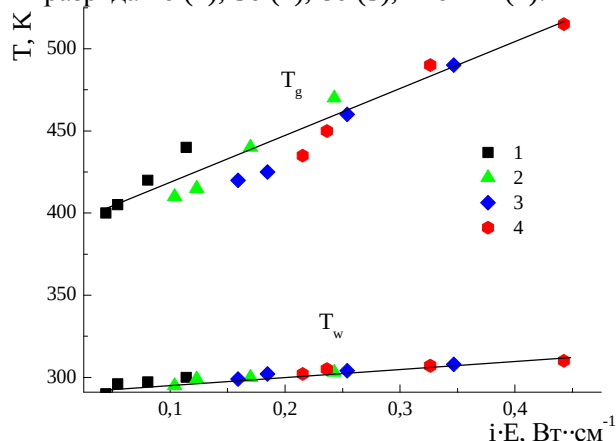


Рис. 5. Зависимость температуры газа (T_g) и температуры стенки (T_w) от вкладываемой в разряд мощности. Ток разряда: 20 (1); 50 (2); 80 (3); 110 мА (4).

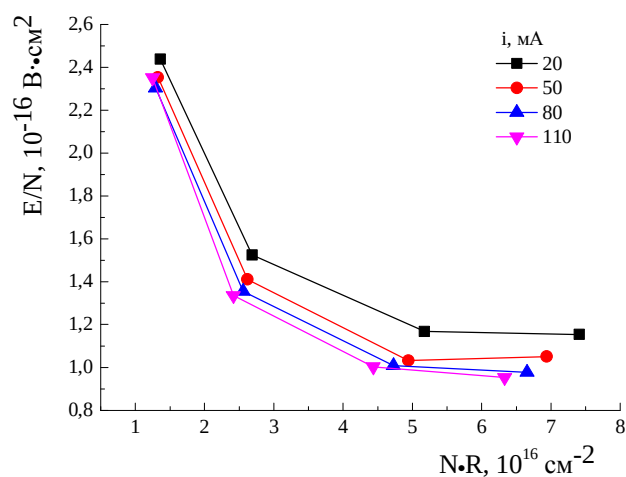


Рис. 6. Приведенная напряженность электрического поля в разряде аргона. Ток разряда 20 (1); 50 (2); 80 (3); 110 мА (4).

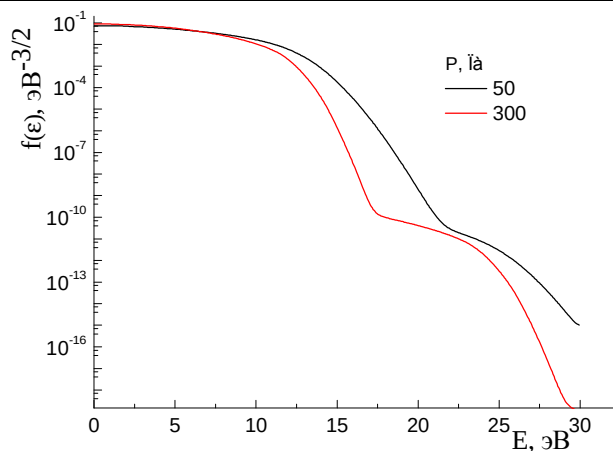


Рис. 7. Функция распределения электронов по энергиям. Давление 50 (1), 300 Па (2).

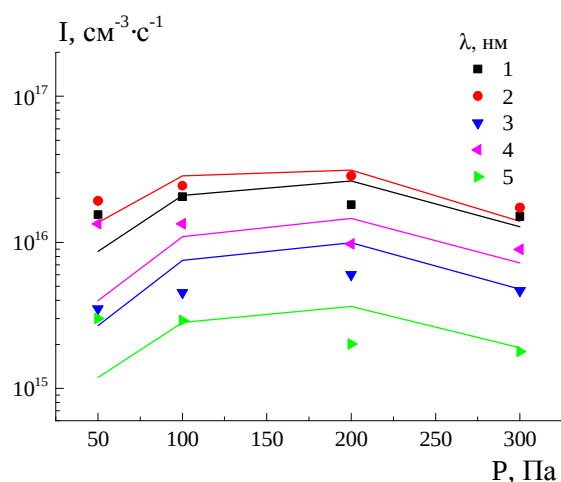


Рис. 8. Сравнение рассчитанных интенсивностей с экспериментально измеренными абсолютными интенсивностями линий Ar: 912 (1), 811 (2), 866 (3), 840 (4), 696 нм (5). Ток разряда 80 мА.

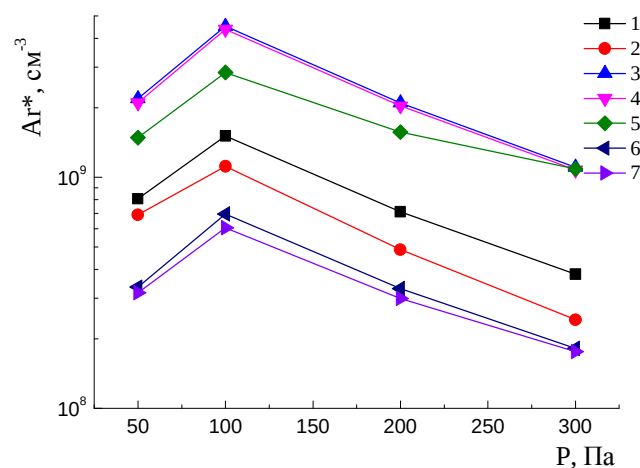


Рис. 9. Концентрация возбужденных состояний Ar: $^3S_1$ (1), $^3D_3$ (2), $^3D_2$ (3), $^3D_1$ (4), $^1P_1$ (5), $^3P_2$ (6), $^3P_1$ (7).

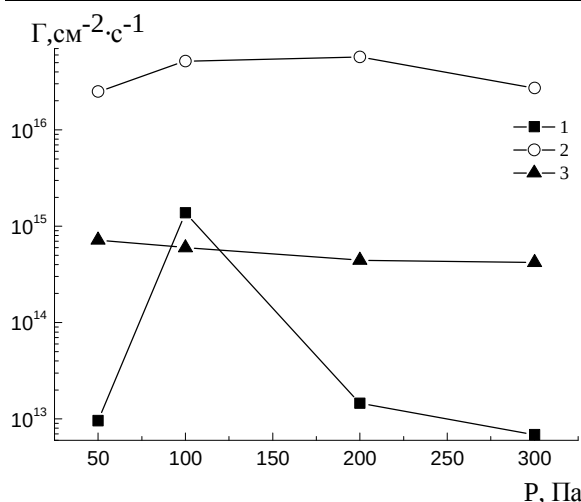


Рис. 10. Плотность потоков активных частиц плазмы аргона на стенку реактора. Метастабильные частицы (1); УФ кванты излучения аргона (2); положительные ионы аргона (3).

Литература

1. Максимов А.И., Сергиенко А.Ф., Словецкий Д.И. Измерение температуры газа в тлеющем разряде термодпарным методом // Физика плазмы.- 1978.- Т.4, В.2.- С.347-351
2. Таблицы физических величин: Спр. / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. С. 302.
3. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Долгопрудный: Изд. Дом Интеллект, 2009. 736 с.
4. Diamy A.-M., Legrand J.-C., Rybkin V.V., Smirnov S.A. Experimental Study and Modelling of Formation and Decay of Active Species in an Oxygen Discharge // Contrib. Plasma Phys. 2005. V. 45. № 1. P. 5.
5. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Титов В.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме разряда постоянного тока в смеси аргон-кислород // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 3. С. 333 – 339
6. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Иванов А.Н. Механизм ионизации в плазме разряда постоянного тока в смеси аргон-кислород // Теплофизика высоких температур 2011, Т. 49, № 5. С. 782-784.

Моделирование разряда атмосферного давления над водными растворами сульфонола

The modeling of the atmospheric pressure discharge under sulfonol's water solutions

Шутов Д.А., Коновалов А.С., Дроник В.Д., Смирнов С.А.

Shutov D.A., Konovalov A.S., Dronik V.D., Smirnov S.A.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: shutov@isuct.ru*

We report the results of the chemical composition modeling for an atmospheric pressure DC air discharge with liquid cathode. The water solutions of sodium dodecylbenzenesulfonate's (linear alkylbenzene sulfonate, LAS, sulfonol) was used as the cathode. The modeling was based on the combined solution of Boltzmann equation for electrons, equations of vibrational kinetics for ground states of N_2 , O_2 , H_2O and NO molecules, equations of chemical kinetics and plasma conductivity equation. Calculations were carried out using experimental values of E/N , current density and gas temperatures for the solutions concentration range of $5 \cdot 10^{-3}$ -10 g/L. The effect of Na atoms transferred from the solution on the plasma composition, ionization processes and electron energetic characteristics was studied.

Введение

Ранее нами был проведено изучение процессов деструкции сульфонола под действием контактного тлеющего разряда, и образования продуктов его разложения, что позволило создать модель плазмохимической деструкции СПАВ и образования продуктов его разложения в жидкой фазе [1, 2]. Однако, без знания потоков активных частиц из газовой фазы на поверхность раствора, под действием которых и происходит процессы инициирования деструкции в жидкой фазе, данная модель остается полумпирической. Для корректного описания всей совокупности процессов, протекающих в плазменно-растворной системе, необходимо иметь математическую модель, описывающую процессы образования и гибели частиц в плазме. В то же время такого рода моделирование невозможно без информации об электрофизических характеристиках плазмы, составе излучающих компонентов и т.п. В данной работе были определены электрофизические и оптические характеристики плазмы. Эти результаты послужили как входными параметрами также представленной в этой работе физико-химической модели процессов, протекающих в плазме разряда над растворами сульфонола, и критериями оценки её адекватности.

Методика эксперимента и расчетов

Эксперимент выполнялся на установке, схема которой описана нами, например, в [2]. Разряда постоянного тока 40 мА зажигался между металлическим анодом, расположенном над раствором, в воздухе, при давлении 1 атм. В качестве жидкого катода использовали водный раствор додецилбензолсульфонат натрия $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ концентрацией ($5 \cdot 10^{-3}$ -10) г/л. Объем раствора составлял 80 мл. Расстояние между электродом и поверхностью раствора d составляло $5 \cdot 10^{-3}$ м. Ячейка была открытой и количественно состав газа в разряде не контролировали.

Измерение вольтамперных характеристик разряда, также как и измерения распределения потенциала по длине разряда, производили с помощью прецизионного мультиметра Fluke 289. Характерные размеры разряда, необходимые для расчета плотности тока, находились по фотографиям разряда.

Для регистрации спектров излучения разряда использовался двухканальный спектрофотометр Avaspec-2048. Спектры регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.

По спектрам разряда определяли колебательную температуру молекул $N_2(C^3P_u)$ и вращательную температуру, ассоциируемую в

нашем случае с требующейся для определения приведенной напряженности электрического поля температурой нейтральных компонентов плазмы.

Все измерения проводились в момент времени 25-30 секунд после зажигания разряда. Все экспериментальные данные усреднялись по пяти сериям экспериментов для каждого набора параметров разряда и концентрации раствора.

Для нахождения концентраций частиц в газовой фазе совместно решались: кинетическое уравнение Больцмана для электронов, уравнения химической кинетики и колебательной кинетики для $N_2(X)$, $O_2(X)$, $H_2O(X)$ и $NO(X)$. Процедура расчетов описана в работе [3]. Концентрацию электронов находили из проводимости плазмы. При решении уравнения Больцмана учитывались столкновения электронов с молекулами N_2 , O_2 , H_2O , NO и с атомами $O(^3P)$, Ar , Na (сечения соударений см. [4-6]). Расчет проводился с учетом сверхупругих соударений с колебательно-возбужденными молекулами N_2 , O_2 , NO , H_2O в основном электронном состоянии. Не учитывались электрон - электронные соударения вследствие их малого влияния на результат при рассматриваемых в работе внешних параметрах. Процедура расчетов заселенностей нижних колебательных уровней молекул N_2 , O_2 , NO , H_2O описана в работе [4, 7]. Уравнения химической кинетики для этих же молекул, их возбужденных состояний и продуктов диссоциации решались по процедуре описанной в работе [7] с учетом процессов приведенных в [3]. При расчете концентрации атомов натрия учитывалась реадсорбция излучения.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показаны закономерности изменения приведенной напряженности электрического поля и плотности тока разряда при изменении концентрации сульфанола в жидком катоде. Напряженность поля слабо снижается до величины концентрации $\sim 0,1$ г/л, с дальнейшим ростом концентрации значение E/N демонстрирует более резкое снижение от ~ 15 до 10 Td, что ожидаемо в силу увеличения потока легкоионизирующегося натрия из раствора в плазму (рис. 2). Плотность тока в положительном столбе разряда демонстрирует более выраженное снижение, обусловленное увеличением диаметра положительного столба с ростом концентрации раствора.

Увеличение концентрации раствора приводит к снижению доли высокоэнергетичных электронов (рис. 3), при этом доля низкоэнергетичных электронов растет.

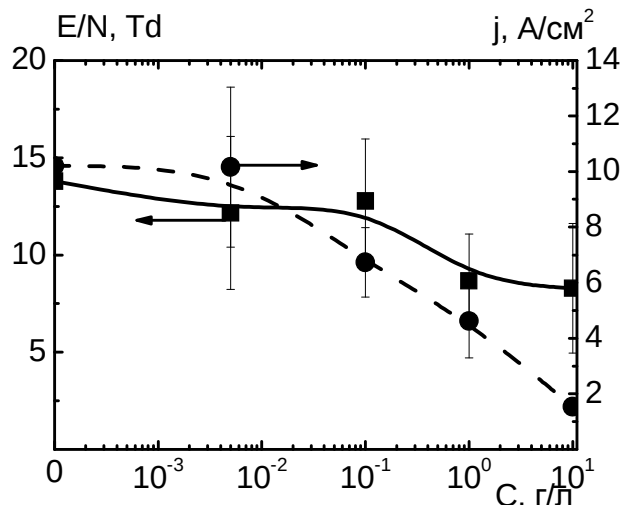


Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля и плотность электрического тока в положительном столбе.

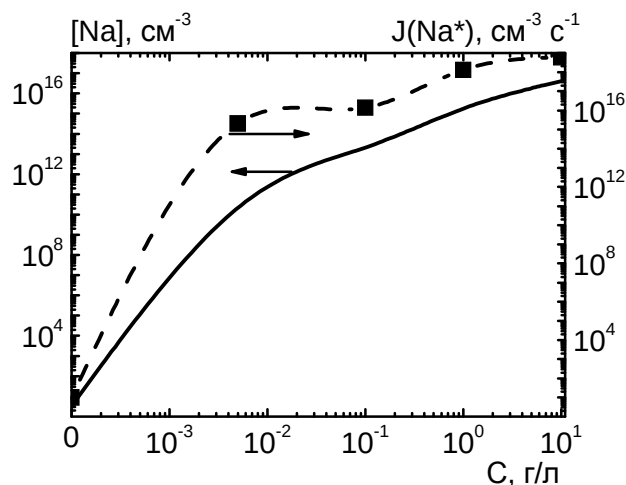


Рис. 2. Интенсивность излучения возбужденных атомов Na и рассчитанная концентрация атомов в основном состоянии.

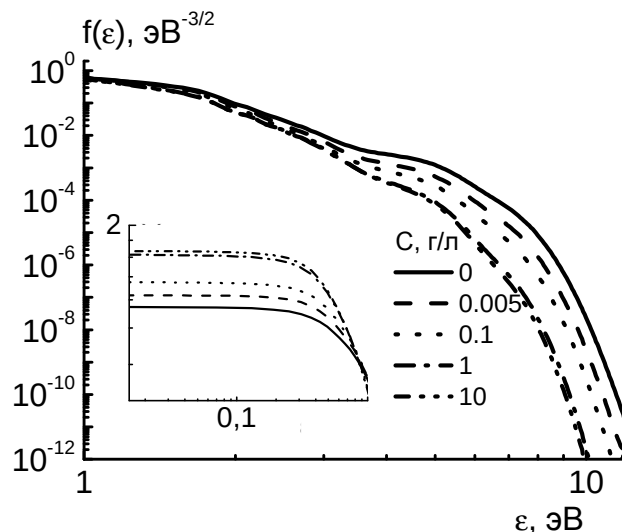


Рис. 3. Функция распределения электронов по энергии.

Использование в качестве жидкого катода растворов ПАВ приводит к снижению колебательной температуры КВМ азота по сравнению с наблюдаемыми для случая, когда в

качестве жидкого катода использовалась дистиллированная вода. Это снижение достаточно существенно, составляет порядка 1000 К. Однако следует отметить, что повышение концентрации раствора не вызывает значительного изменения указанной температуры. Расчет показал, что наилучшее согласие между экспериментально определенной и рассчитанной температурой КВМ азота достигается при 0,25% H_2O , что по порядку величины близко к значениям, полученным в [3].

На рисунке 4 приведены колебательные температуры молекул H_2O , $\text{O}_2(\text{X})$ и $\text{NO}(\text{X})$, рассчитанные по заселенностям первых двух уровней. Температуры $\text{O}_2(\text{X})$ и $\text{NO}(\text{X})$ близки к газовой температуре. Это обусловлено процессами быстрой V-T релаксации указанных возбужденных молекул на атомах $\text{O}(^3\text{P})$ по сравнению с процессами V-V релаксации. Несмотря на то, что с ростом концентрации раствора, концентрация атомов $\text{O}(^3\text{P})$ падает (рис. 6), и следовательно падает частота тушения ими КВМ, роста колебательных температур не наблюдается.

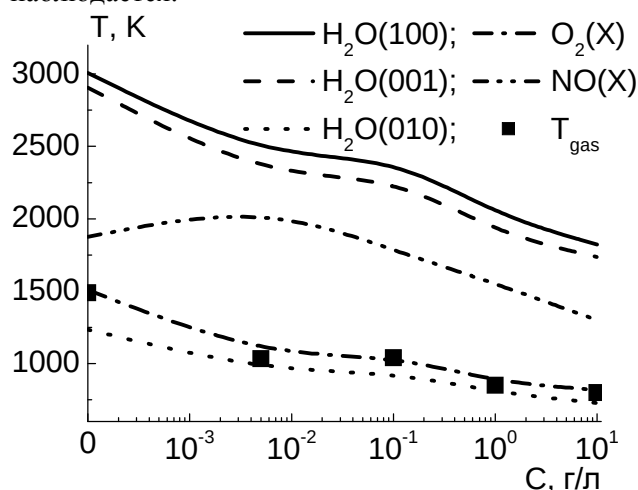


Рис. 4. Колебательные температуры молекул H_2O , O_2 , NO и газовая температура.

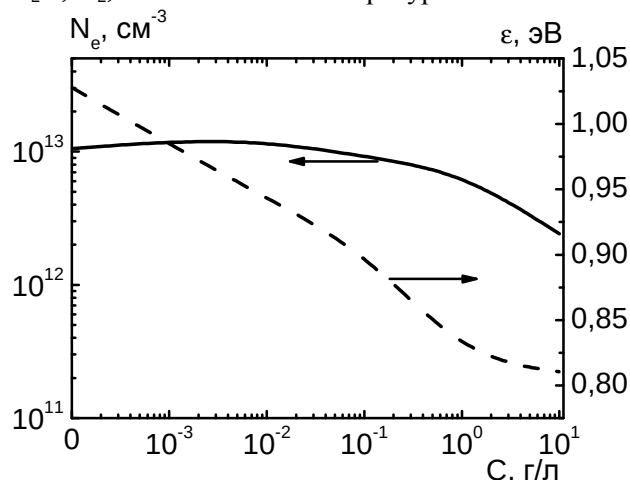


Рис. 5. Концентрация и средняя энергия электронов.

Это обусловлено более сильным снижением скорости возбуждения прямым электронным ударом по сравнению со скоростями процессов тушения КВМ электронами и атомами $\text{O}(^3\text{P})$. Снижение скорости возбуждения молекул обусловлено, преимущественно, снижением константы скорости возбуждения вследствие уменьшения приведенной напряженности поля с ростом концентрации раствора. Концентрация электронов (рис. 5) демонстрирует резкое снижение (на порядок величины) лишь при концентрациях раствора более 0,1 г/л.

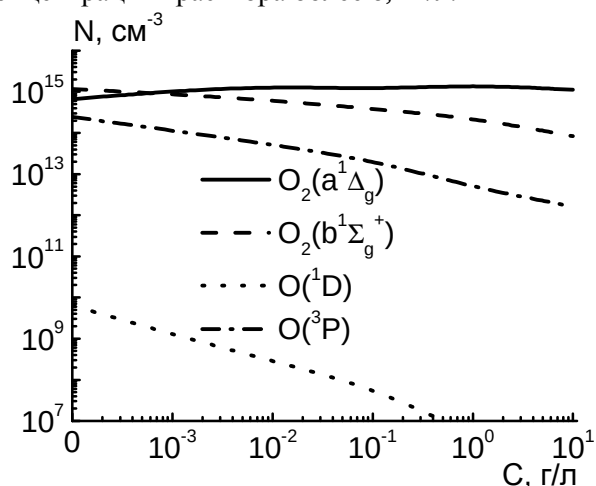


Рис. 6. Концентрации метастабильных молекул и атомов кислорода в плазме.

Основными кислородсодержащими частицами в плазме являются атомы кислорода $\text{O}(^3\text{P})$ и молекулы кислорода в метастабильных состояниях (рис. 6). Концентрация озона (рис. 9) становится сравнима с концентрацией $\text{O}(^3\text{P})$ при больших концентрациях раствора.

В плазме наблюдается значительное количество оксидов азота в различных степенях окисления (рис. 7). Основным оксидом, с концентрацией до 0,1 мольной доли, является NO .

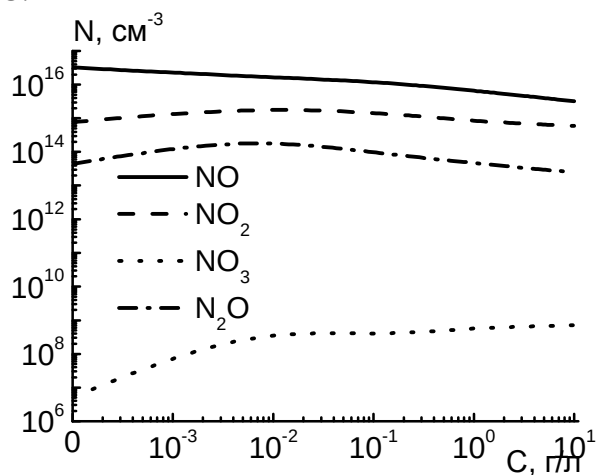


Рис. 7. Концентрация молекул оксидов азота в плазме.

Также в разряде в значительном количестве присутствуют азотсодержащие кислоты (рис. 8).

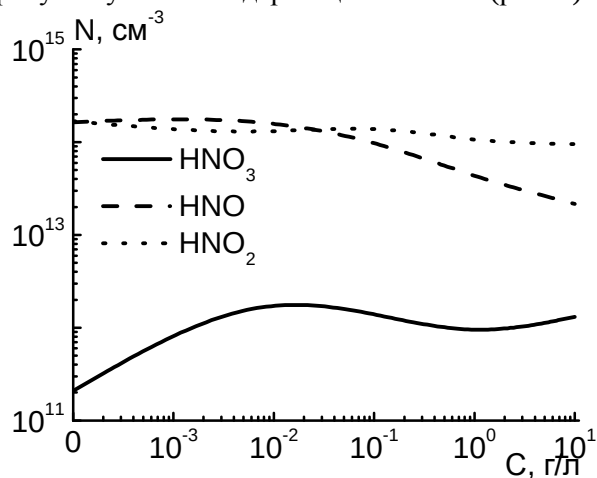


Рис. 8. Концентрация молекул азотсодержащих кислот в плазме как функция концентрации исходного раствора.

На рисунке 9 приведены концентрации радикалов OH , HO_2 и молекул пероксида водорода. Эти частицы могут вызывать химические превращения в жидкой фазе, при этом доминирующими являются радикалы OH и молекулы H_2O_2 .

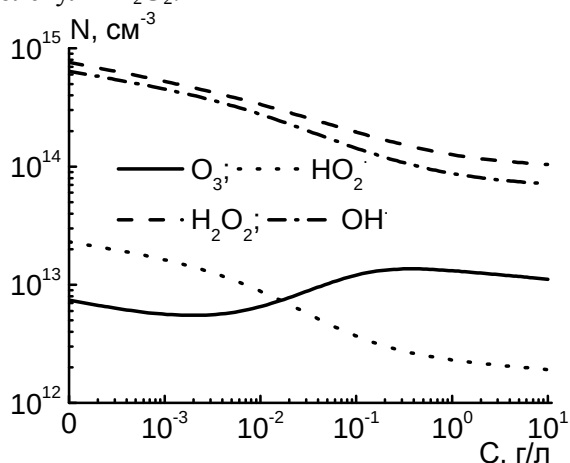


Рис. 9. Концентрация молекул и радикалов, способных вызвать химические превращения в жидкой фазе.

Основными каналами ионизации в плазме является ионизация молекул NO , O_2 и атомов Na (рис. 10). При этом в случае дистиллированной воды и при малых концентрациях раствора суммарная скорость ионизации определяется молекулами NO , с ростом концентрации вклад этого снижается и на первый план выходит ионизация атомов Na . Оценка скорости диссоциативной рекомбинации электронов и ионов дает величину порядка 10^{14} – $10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, то есть для случаев малой концентрации раствора или дистиллированной воды ответ на вопрос, каким образом при столь малых полях обеспечивается ионизация, остается открытым.

Однако при больших концентрациях раствора, когда неравновесный перенос атомов Na начинает играть существенную роль, рассчитанные скорости ионизации способны обеспечить поддержание стационарного разряда.

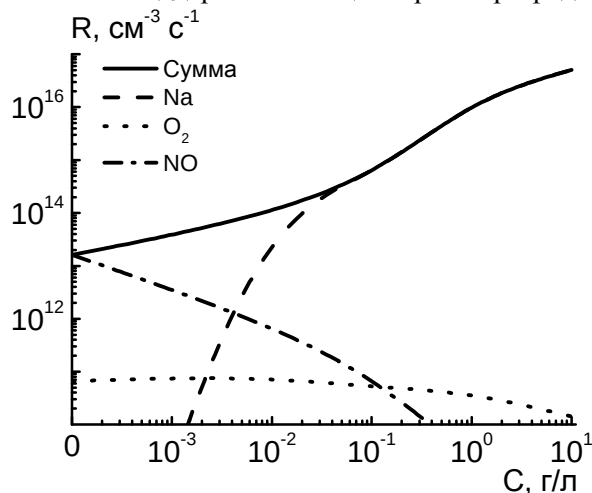


Рис. 10. Рассчитанные скорости ионизации.

Закключение

На основе полученных экспериментальных данных проведено моделирование плазмы тлеющего разряда над растворами сульфенола в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ – 10 г/л . Показано влияние процессов неравновесного переноса компонентов раствора на характеристики и состав плазмы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 14-02-01113 А, № 14-02-31242 мол.а.

Библиографический список

1. Шутов Д.А., Коновалов А.С., Исакина А.А., Бобкова Е.С. // *Химия высоких энергий*. **2013**. Т. 47. № 4. с.323;
2. Шутов Д.А., Коновалов А.С., Исакина А.А., Бобкова Е.С. // *Химия высоких энергий*. **2013**. Т. 47. № 5, с.389.
3. Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Process.* **2014**. DOI : 10.1007/s11090-014-9539-z;
4. Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // *Теплофизика высоких температур*. **2010**. Т.48. №4. С. 498;
5. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // *Теплофизика высоких температур*. **2002**. Т. 40. № 3. С. 357;
6. Stone P.M., Kim Y.-K. // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**. V. 109. P. 505-515;
7. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. // *Теплофизика высоких температур*. **2002**. Т. 40. N. 2. С. 189.

Математическая модель нестационарного ВЧЕ-разряда в аргоне

Mathematical model of non-stationary capacitive coupled RF discharge in Argon

Абдуллин И. Ш. *, Желтухин В.С. *, Шнейдер М.Н. **, Чебакова В.Ю.***

*Abdullin I. S. *, Zheltukhin V.S. *, Schneider V.N.**, Chebakova V.Y.****

* Казанский национальный исследовательский технологический, Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, E-mail: vzheltukhin@gmail.com

** Принстонский университет, (Princeton University, USA), США, 19 B Everet Court, Princeton, NJ USA 08540, E-mail: shneyder@princeton.edu

*** Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, Казань, ул.Кремлевская, 18, E-mail: vchebakova@mail.ru

The one-dimensional mathematical model of non-stationary RF plasma at intermediate pressure in range of 13,3-133 Pa is constructed. The special attention was given to study of influence of excited states also as heating of heavy particles on the main characteristics of the capacitive coupled RF discharge.

Введение

В последнее время устройства, использующие низкотемпературную плазму, интенсивно внедряются в промышленность и в повседневную жизнь. Высокочастотный емкостный (ВЧЕ) разряд при давлениях $p=13,3-133$ Па эффективно применяется для модификации натуральных полимерных материалов, таких, как кожа, ткани, мех[1]. Это требует разработки плазматронов с большими размерами электродов ($\sim 0,5 \times 1,4$ м²) и большим межэлектродным расстоянием ($\sim 0,2-0,3$ м). В настоящее время подробно исследованы ВЧЕ-разряды при средних и низких давлениях и межэлектродных расстояниях 0,01-0,1 м [2-4]. Однако разряд при таких межэлектродных расстояниях существенно отличается от разряда при больших межэлектродных расстояниях ($d > 0,2$ м). В статье [5] нами показано, что изменение электронной температуры электронов может привести к изменению остальных характеристик плазмы, поэтому расчет температуры электронов при постоянном токе и давлении газа в разряде является важной задачей.

Постановка задачи

Оценки элементарных процессов в плазме ВЧ-разрядов пониженного давления [1] показывают, толщина приэлектродного слоя много меньше амбиполярной области и согласно[2] в разрядах емкостного типа, несмотря на довольно высокие частоты электрическое поле близко к потенциальному, а

состояние плазмы – квазинейтральному. Это позволяет рассмотреть одномерную модель, исключив на боковых стенках разрядной камеры влияние условий непротекания электрического поля.

Так же при построении математической модели предполагается, что плазма состоит из частиц четырех сортов: нейтральные атомы в основном состоянии, возбужденные атомы (метастабili), электроны и положительные однозарядные ионы..

Математическая модель для определения диапазона устойчивого горения ВЧЕ-разряда пониженного давления в плазматроне с большим межэлектродным включает в себя уравнения непрерывности для электронного и ионного газа, уравнение Пуассона для распределения потенциала электрического поля, уравнение баланса метастабильных атомов, уравнение электронной теплопроводности, уравнение теплопроводности атомно-ионного газа с соответствующими краевыми и начальными условиями.

Построенная математическая модель является актуальной и для небольших межэлектродных расстояний, так как позволяет провести более точные расчеты основных характеристик ВЧЕ-разряда.

Численный метод и результаты решения

Для численной реализации модели использовалась неявно конечно-разностная схема с равномерным разбиением сетки. Оператор конвективного переноса аппроксимировался методом направленных

разностей. Применение интегро-интерполяционного метода обеспечило консервативность конечно-разностной схемы [6]. Расчеты проводились до выхода процесса на стационарный режим, когда достигался полный баланс заряда в межэлектродном промежутке: заряд, который уносится за период на электрод электронам, и в точности компенсируется выносом положительного заряда ионами.

Результаты тестовых расчетов ВЧЕ разряда в плазмотроне с межэлектродным расстоянием 22 мм, при давлении $p=13,3$ Па, амплитуде приложенного напряжения $V_a=25$ В, показали что концен-трация метастабильных атомов достигает максимума в области квазинейтральной плазмы. Температура электронов имеет два локаль-ных максимума в приэлектродных областях (рис. 1). Максимальные значения электронной температуры 2,85 эВ, в области квазинейтральной плаз-мы минимальное значение 1,89 эВ, при этом температура газа остается практически посто-янной 305 К.

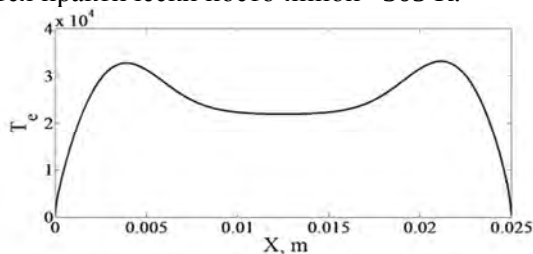


Рис. 1. Распределение средней за период электронной температуры в межэлектродном пространстве.

Концентрация электронов имеет характерную колоколообразную форму с максимумом в цен-тре разряда (рис. 2).

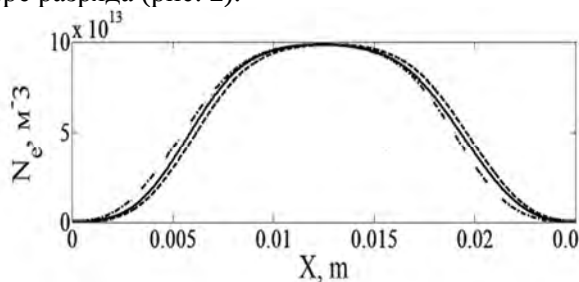


Рис. 2. Распределение концентрации электронов в различные моменты времени, сплошная кривая соответствует моменту времени $\omega t = \pi/4$, пунктирная – $\omega t = \pi$, штрих-пунктирная – $\omega t = 3\pi/4$.

В межэлектродном промежутке значения полной плотности тока в каждый момент времени остаются постоянными, но во времени испытывают практически гармонические колебания (рис. 3)

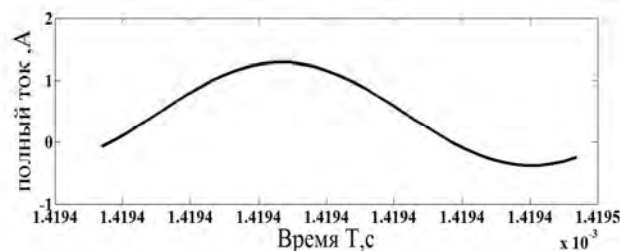


Рис. 3. Колебания значений полного тока в течение пе-риода.

Результаты расчета совпадают с данными авторов [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-01-00955, 14-01-00755) и Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект от 01.02.2014 г. № 2196).

Библиографический список

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения.- Казань: Изд-во Казанского ун-та. 2000.- 348 с.
2. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А.Высоочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. Приложения. - М: Изд-во МФТИ, 1995. – 320 с.
3. Лисовский В.А. // Журнал технической физики.- 1998.- Т. 68, Вып.5.- С. 52-60
4. Швейгерт В.А. // Журнал технической физики, 1993, том 63, вып. 5 с.29-40.
5. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Чебакова В.Ю., М.Н. Шнейдер // Ученые записки Казанского университета. Серия физико-математические науки. - 2013. - Т. 155, Кн. 2 -С. 123-130.
6. Самарский А.А., Вабищевич П.Н.Численные методы решения задач конвекции – диффузии.- М: Эдиториал УРСС.1999-248с.

Моделирование морфологии поверхности при низкоэнергетическом ионном распылении в аргоновой плазме

The modeling surface morphology at low energy ion sputtering in argon plasma

Шумилов А.С., Амиров И.И.

Shumilov A.S., Amirov I.I.

*Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технологического института Российской академии наук,*

150007, г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21

E-mail: AndShumilov@gmail.com

Results of the modeling of surface morphology, smoothing Si grooves at the low energy ion sputtering in Ar plasma are presented. An effect of trench twisting by influence of ion reflections is described. The method of modeling was incorporated into the 2-Dimensional Monte Carlo profile simulator EDPS[1] with a cell-based representation.

Введение

Проблема развития морфологии поверхности в процессах ионного распыления широко исследуется с целью возможности создания на ней упорядоченных структур [2]. Эта задача важна также в технологии нанoeлектроники, где такие процессы используются при создании элементов памяти [3]. При низкоэнергетическом ($E_i < 200$ эВ) ионном распылении развитие профиля поверхности во многом определяется влиянием отраженных атомов и процессами переосаждения. Однако в существующих методах моделирования профиля структур [4, 5] при ионной бомбардировке этот вопрос практически не рассматривался. В данной работе представлены результаты двухмерного моделирования эволюции профиля поверхности Si при низкоэнергетическом ионно-плазменном распылении с учетом влияния отраженных частиц и переосаждения атомов распыляемого материала. Показано, что большое влияние на развитие профиля канавочных структур оказывают отраженные от боковых стенок частицы.

Результаты и их обсуждение

Разработанная модель основывалась на клеточном способе представления профиля поверхности (метод ячеек) и методе Монте-Карло для моделирования столкновения ионов с поверхностью материала. Методы модели были реализованы в программном комплексе EDPS [1], созданном ранее. Падающие из плазмы ионы аргона имели нормальное угловое распределение. Попадая на поверхность материала, низкоэнергетичные ионы Ar

распыляли материал или отражались. Отраженные ионы аргона теряли часть своей энергии и имели зеркально-диффузное угловое распределение с радиусом до 18° [6]. Модель включала следующие механизмы взаимодействия плазма-поверхность: зависящее от энергии и угла падения физическое ионное распыление; отражение ионов от поверхности; переосаждение распыленных атомов материала; поверхностная диффузия атомов материала. Основными параметрами процесса при моделировании являлись: энергия и угловое распределение ионов, пороговая энергия и коэффициент распыления, вероятность прилипания распыленных атомов материала. Зависимости коэффициента распыления от угла падения и угла вылета распыленных частиц подбирались, основываясь на результатах эксперимента и литературных данных. При попадании иона в ячейку поверхности вычислялось количество распыленных атомов Y на один ион в зависимости от энергии и угла его падения. Функция зависимости Y от энергии иона была пропорциональна $\sqrt{E}$. Функция зависимости Y от угла падения иона была взята по аналогии с работой [7] (рис. 1).

Способность созданного метода моделирования распыления структурированной поверхности отражать изменение ее морфологии проверялась при моделировании эволюции профиля V-образных Si канавок (рис. 2а) при их низкоэнергетическом распылении ионами Ar^+ ($E_i = 125$ эВ). Ширина исходной канавки

была около 100 нм, а глубина ~200 нм, угол наклона боковых стенок составлял ~80°. На рис. 2б и 2в

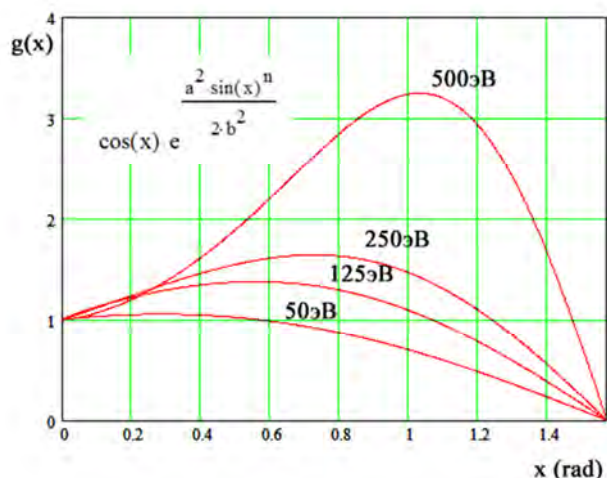
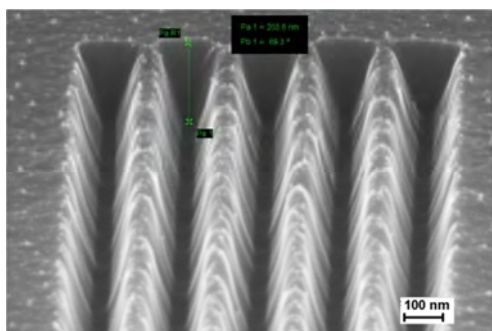
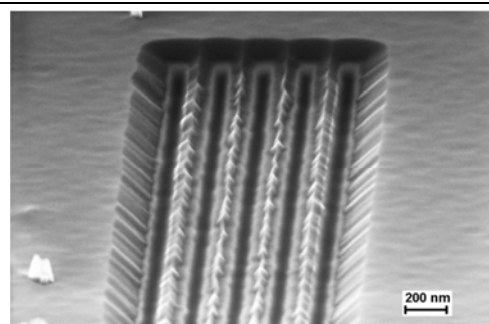


Рис. 1. Зависимость коэффициента распыления атомов Si от угла падения при разной энергии ионов Ar.

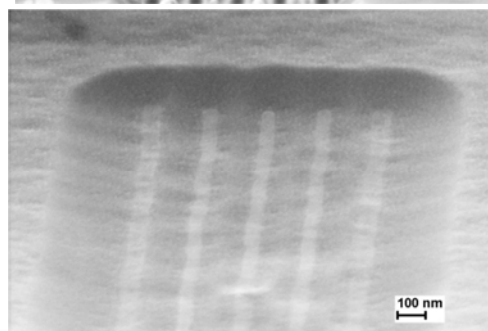
показано, как изменялся профиль канавок после 90 и 240 с распыления. Видно, что профиль канавки после 90 с распыления был сложной формы. Для его моделирования параметры модели были подобраны таким образом, чтобы результаты моделирования совпадали с экспериментом (рис. 2г). В соответствии с ним структуры заострялись под углом близким к 40-55°, и между ними возникали микроканавки. После 240 с распыления, в соответствии с экспериментом происходило сглаживание поверхности. Шаг линии профиля равнялся ~30с. Коэффициент распыления Si на плоской поверхности равнялся 0.21 атома Si на ион. Коэффициент прилипания распылённых атомов Si был неизвестен. При моделировании его брали равным 1, исходя из литературных данных для меди. Если же коэффициент прилипания уменьшали до 0.05, то сглаживание структур не происходило (рис. 2д).



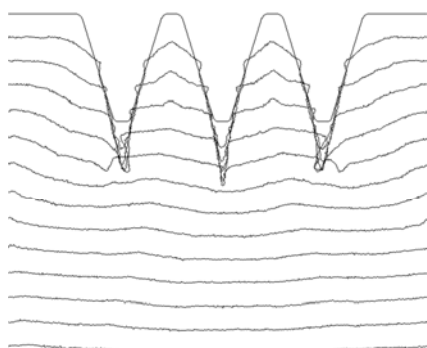
а)



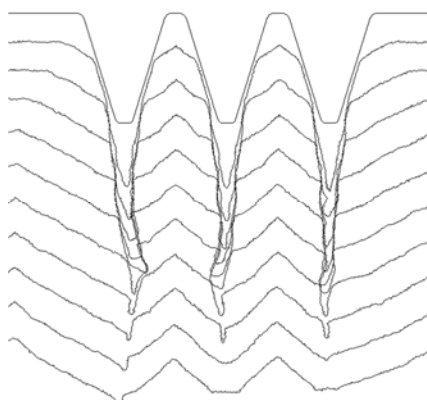
б)



в)



г)



д)

Рис. 2. Вид пирамидальных наноканавок Si: а) до распыления; б) после распыления в плазме Ag через 90с; в) 240с; г, д) результаты численного моделирования при разном коэффициенте прилипания распылённых атомов Si.

При этом формируемые канавки становились узкими и извилистыми. Причиной сужения и прекращения развития канавок внутри структур в эксперименте (рис. 2г) являлось переосаждение распылённых атомов с

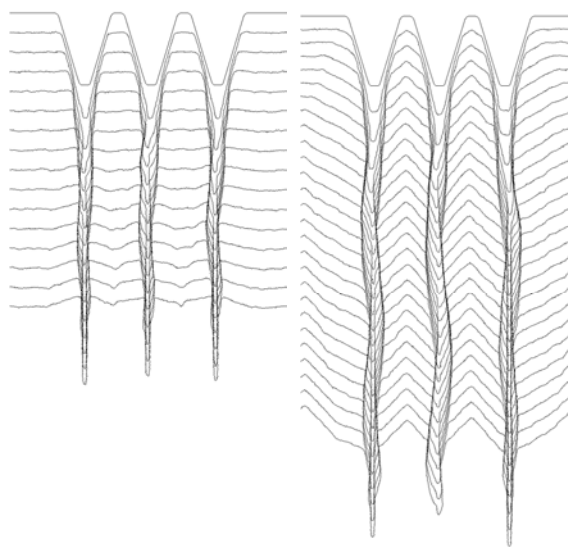
высокой вероятностью прилипания. Если при моделировании не учитывалось переосаждения распылённых атомов, то эффекта сужения канавок не наблюдалось. Поверхность не выравнивалась.

Усилению эффекта микротренчинга между структурами и образованию извилистых канавочных структур способствовало и отражение ионов под скользящими углами от наклонных боковых стенок. При прямом соударении отражённые ионы сохраняли треть своей начальной энергии, в то время как при скользящих углах – до 95%. Отражённые ионы Ag вызывали направленное распыление в районе центра дна канавок, при этом скорость распыления дна канавок увеличивалась, и дно заострялось. В условии случайности процесса, при большем количестве отражённых ионов с одной из стенок, происходило небольшое загибание дна канавки в противоположную этой стенке сторону. Поскольку рельеф поверхности канавок постоянно изменялся, то форма стенок канавок становилась извилистой (рис. 2д).

Подобного вида извилистые канавки наблюдались при распылении SiO_2 в $\text{Ar}/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2$ и Si в Cl_2/Ar плазме [8]. Однако их возникновение связывали с эффектом зарядки. При высокоэнергетичной ионной бомбардировке эффекта извилистых канавок при распылении канавок обычно не наблюдали.

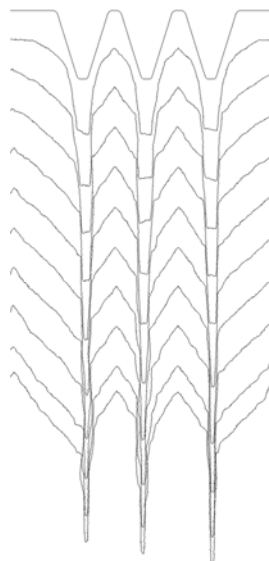
Моделирование влияния энергии ионов Ag на профиль распыления проводили без учёта процесса переосаждения распылённых атомов (рис. 3). Временной шаг линий профиля в экспериментах подбирали исходя из наглядности результата. Моделирование показало, что при увеличении энергии с 50 эВ до 125 эВ извилистость канавок сохранялась, однако в целом, профиль претерпевал заметные изменения (рис. 3 а, б). При энергиях свыше 200 эВ канавки становились более ровными и при 250 эВ наблюдались уже вертикальные канавки (рис. 3в). Такие же вертикальными канавки получались и при низких энергиях без учёта отражённых ионов (когда ион теряет всю свою энергию при отражении). При дальнейшем увеличении энергии динамика профиля распыления кардинально менялась, и при 500 эВ формирования канавок вообще не наблюдалось, профиль выравнивался (рис. 3г). Возникновение вертикальных канавок можно объяснить изменением угловой зависимости распыления (рис. 1) и быстрым начальным распылением наклонных стенок структур, препятствующим образованию канавок. Таким образом, в условиях распыления структурированной

поверхности извилистость канавок проявлялась при энергиях до ~200 эВ.



а)

б)



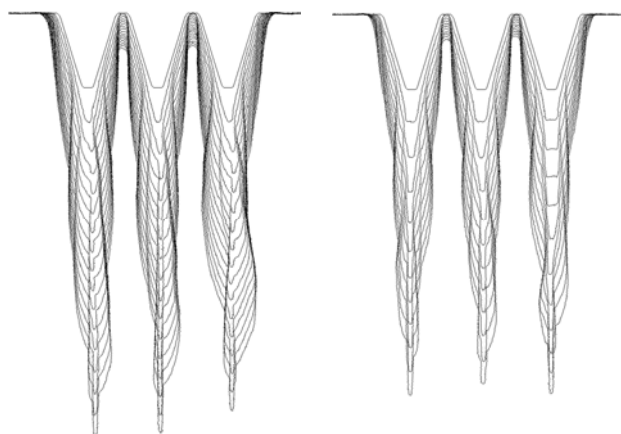
в)

г)

Рис. 3. Результаты численного моделирования распыления пирамидальных наноструктур Si в плазме Ag при энергии ионов а) 50 эВ, б) 125 эВ, в) 250 эВ, г) 500 эВ.

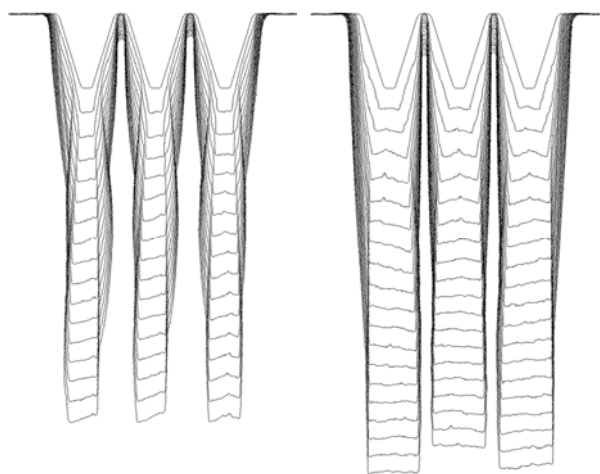
Для исключения влияния на эффект извилистости канавок рельефа профиля распыления было проведено моделирование Si структур с маской на их верхней части (рис. 4). Из численных экспериментов видно, что при увеличении энергии первоначально наклонные канавки становились вертикальными. Наибольшее отклонение канавок от вертикальной оси наблюдалось при 50 эВ (рис. 4а). Отсутствие извилистости канавок при увеличении энергии можно объяснить

уменьшением углового распределения ионного потока. Более узкое угловое распределение ионов препятствовало боковому распылению и образованию «полок» для отражения ионов. Следует отметить, что в отличие от предыдущей серии экспериментов здесь извилистость канавок присутствовала практически во всех тестах. Количество изгибов профиля извилистых канавок требует дальнейшего исследования, и, скорее всего, определяется количеством возможных отражений иона и функцией потери его энергии при отражениях.



а)

б)



в)

г)

Рис. 4. Результаты численного моделирования распыления пирамидальных наноканавок Si с маской в плазме Ar при энергии ионов а) 50эВ, б) 125эВ, в) 250эВ г) 500эВ.

Таким образом, результаты моделирования сглаживания канавок находятся в согласии с экспериментальными данными. Эффект возникновения изгиба канавок, их извилистости объясняется влиянием отраженных частиц.

Библиографический список

1. Шумилов А.С., Амиров И.И. // Микроэлектроника, **2007**. Т.36. № 4. с.277-287.
2. Chason E, Shenoy V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **2012**. 272. P. 178–182.
3. Sugiura K., Takahashi S., Amano M., Kajiyama T., Iwayama M., Asao Y., H., Nitayama A. // Jap. J. Appl. Phys. **2009**. V. 48. I. 8. P. 08HD02-08HD02-3.
4. Ebm C., Hobler G. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **2009**. Vol. 267. I. 18. P. 2987–2990.
5. Bizyukov I., Mutzke A., Schneider R., Davis J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. **2010**. V. 268. I. 17-18. P. 2631-2638.
6. Liu X.-Y., Daw M.S., J.D. Kress, D.E. Hanson, V. Arunachalam, D.G. Coronell, C.-L. Liu, Voter A.F. // Thin Solid Films. **2002**. Vol. 422. P. 141–149.
7. Wei Q., Li K.-D., Lian J., Wang L. // J. Phys. D: Appl. Phys. **2008**. Vol. 41. P. 172002.
8. Wang M., Kushner M. J. // J. Appl. Phys. **2010**. V. 107. P. 023309-11.

Химические процессы в плазме тлеющего разряда атмосферного давления в присутствии продуктов распыления электролитного катода

Chemical processes in plasma of atmospheric pressure glow discharge at presence of products of electrolyte cathode sputtering

Титов В.А., Сироткин Н.А.

Titov V.A., Sirotkin N.A.

*Институт химии растворов РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: tva@isc-ras.ru*

The aim of this study was to estimate composition of gas phase above the electrolyte surface in glow discharge with liquid electrolyte cathode by means of the numerical simulation. The influence of liquid components transport on plasma chemical processes and on physical properties of discharge is discussed.

Введение

Исследования процессов образования активных частиц в разрядах с электролитными катодами представляют значительный интерес с точки зрения химии и физики неравновесной плазмы. Такие разряды показали свою перспективность для очистки воды, модифицирования полимерных материалов, стерилизации растворов и медицинских инструментов [1-4]. К новым направлениям практического использования плазменно-растворных систем можно отнести нанесение покрытий, прежде всего оксидных, на металлы, керамические материалы и полимеры [5, 6]. В основе таких процессов лежит распыление жидкого катода под действием ионной бомбардировки с переносом в газовую фазу нелетучих растворенных веществ. Необходимо отметить, что распыление жидкого катода приводит к изменению состава плазмы и ее характеристик. Молекулы растворителя и компоненты растворенного вещества, попадая в плазму, включаются в сложную систему плазмохимических реакций и могут влиять на кинетику образования и дальнейших превращений активных частиц. В качестве основных активных частиц разряда атмосферного давления в воздухе можно рассматривать атомы и метастабильные электронно-возбужденные молекулы кислорода, озон, а при наличии паров воды и ОН-радикалы.

Между тем, данные о концентрациях и кинетике генерации активных частиц в плазме для разрядов с электролитным катодом практически отсутствуют, что связано с трудностями экспериментальных исследований таких систем. Отметим лишь работу [7], где методом лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии была получена концентрация ОН радикалов $(1,3-1,8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при токах разряда от 10 до 28 мА.

Данная работа преследует две цели: во-первых, экспериментально показать наличие в плазме продуктов реакций с участием частиц, которые появляются в газовой фазе в результате распыления жидкого катода, и во-вторых, – оценить концентрации основных активных частиц плазмы разряда постоянного тока с жидким электролитным катодом на основе расчетов в рамках 0-мерной модели в стационарном приближении. При моделировании учитывались не только реакции с исходными компонентами плазмообразующего газа, но и с теми компонентами, которые являются продуктами переноса из жидкого электролитного катода.

Детали эксперимента и расчета

В экспериментах в качестве электролитных катодов использовались растворы NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 с концентрациями 0,01-0,5 моль/л. Ток разряда составлял 10-70 мА. Подробное описание установки приведено в работе [8]. По результатам измерений

напряжения горения разряда в зависимости от межэлектродного расстояния находили напряженность поля в плазме и катодное падение потенциала. Характерные размеры разряда определяли по фотографиям, сделанным цифровой фотокамерой. Спектры излучения в интервале длин волн $\lambda=200-950$ нм регистрировали с помощью спектрофотометра AvaSpec-2048.

При моделировании процессов, определяющих состав газовой фазы, рассматривали 233 реакции с участием следующих частиц: O_2 , $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, N_2 , $N_2(A^3\Sigma_g^+)$, $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(B^3\Sigma_u^-)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $O(^3P)$, $O(^1D)$, $O(^1S)$, O_2^+ , O^- , O^+ , $N(^4S)$, $N(^2P)$, $N(^2D)$, H_2O , $H_2O(^1A_1)$, $H_2O(^1B_1)$, H_2 , NO , $NO(A^2\Sigma)$, NO^+ , NO^- , H_2O^+ , H , O_2^- , $Na(^3P)$, $Na(^4S)$, Na^+ , OH , $OH(A^2\Sigma)$, OH^- , H , HO_2 , O_3 , HNO , H_2O_2 , NO_3 , N_2^+ , H_3O^+ , N_2O , Cl , Cl_2 , HCl , NaO , NaO_2 , $NaNO$, $NaCl$, Cl^- , Cl^+ и электронов.

Константы скоростей процессов, протекающих под действием электронного удара, находили с использованием расчетной функции распределения электронов по энергиям, которую получали численным решением кинетического уравнения Больцмана (программный пакет BOLSIG+). Использовали экспериментальные значения напряженности поля (E) в плазме и температуры газа для расчета приведенной напряженности поля (E/N). Концентрацию электронов находили из проводимости плазмы. Мольные доли продуктов распыления жидкого катода (водного раствора хлорида натрия) задавали параметрически на основании данных по кинетике процессов переноса. Для констант скоростей реакций тяжелых частиц учитывали их температурные зависимости. Систему уравнений баланса частиц численно решали с использованием программы Maple 15. При расчетах использованы экспериментальные данные о свойствах плазмы разряда постоянного тока ($i=10-70$ мА) в воздухе при атмосферном давлении с раствором хлорида натрия в качестве катода.

Результаты и их обсуждение

Продукты переноса в плазме. Спектр излучения разряда с электролитным катодом включает излучение частиц, определяемых как составом исходного плазмообразующего газа, так и частиц, предшественники которых попадают в газовую фазу в результате

распыления жидкого катода. На рис. 1 представлены спектры излучения разряда с электролитными катодами – растворами хлорида натрия и хлорида кальция.

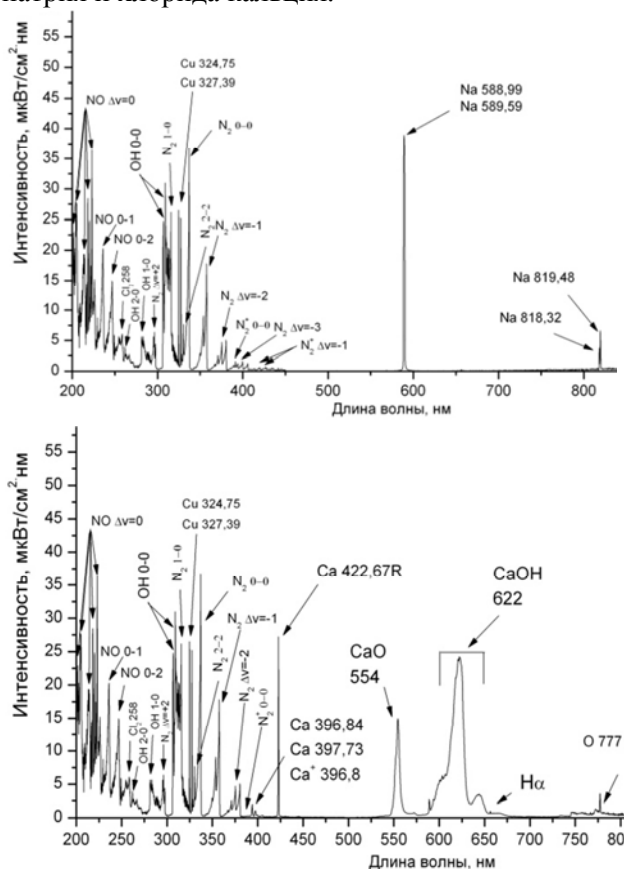


Рис. 1. Спектры излучения разряда. Катоды – растворы NaCl и CaCl₂ (0.5 М). Ток разряда – 50 мА

В спектрах присутствуют полосы второй положительной системы N_2 , ионов N_2^+ , γ -система полос молекул NO, излучение OH-радикалов, линии бальмеровской серии атомарного водорода, линии атомарного кислорода, а также резонансные линии Na (588,99 нм и 589,59 нм: $3s^2 3p^1 P_{3/2,1/2} \rightarrow 3s^2 1S_{1/2}$ и 818,32 нм, 819,48 нм). Линии излучения атомов меди обусловлены термическим разрушением анода. При использовании катода из раствора хлорида кальция наблюдается резонансная линия при 422,67 нм Ca I ($4s^2 1S_0 \rightarrow 4s4p 1P_1$) (энергия возбуждения - 2.93 эВ). Узкая полоса в области 547-560 нм отражает присутствие в плазме соединения CaO (переход $C^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$). Более широкая полоса (580-650 нм) обусловлена излучением CaOH ($A^2\Pi - X^2\Sigma^+$). Не исключено, что в плазме происходят следующие процессы: $Ca + H_2O \rightarrow CaOH + H$ (-0,96 эВ) и $Ca + H_2O \rightarrow CaO + H_2$ (-0,92 эВ).

Отметим, что существует пороговый ток разряда, при котором в спектрах появляются как линии излучения металлов, так и их соединений. В частности, пороговый ток появления резонансной линии атомарного кальция и молекулярных полос CaOH и CaO в спектре около 20 мА.

Перенос компонентов жидкого катода в газовую фазу оказывает заметное влияние на физические свойства разряда: катодное падение потенциала, напряженность поля в плазме. Величина катодного падения в разряде с электролитным катодом значительно превышает нормальное катодное падение в тлеющем разряде с металлическими катодами. Кроме того, наблюдается корреляция между катодным падением и потенциалами ионизации атомов металлов, растворы хлоридов которых использовали в качестве электролитных катодов. Так, при использовании растворов хлоридов натрия и калия наблюдаются более низкие значения катодного падения, чем при использовании растворов хлоридов щелочноземельных металлов. Значение напряженности поля в разряде с катодом из воды выше, чем с катодами из растворов солей (рис. 2). Это должно быть связано с влиянием компонентов жидкого катода, попадающих в плазму, на баланс заряженных частиц.

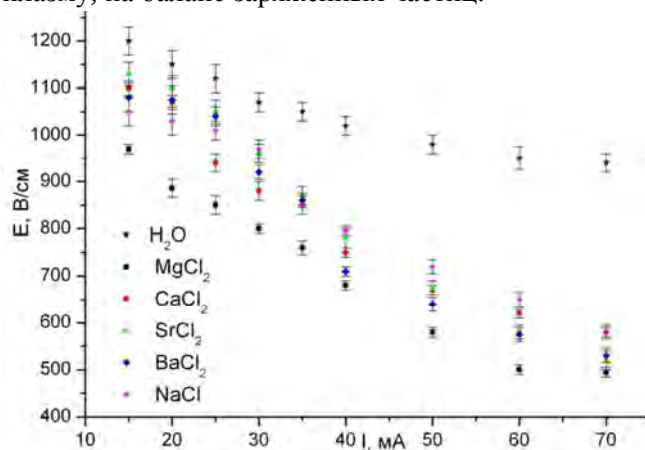


Рис. 2. Напряженность поля в плазме тлеющего разряда, катод – вода и растворы MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , NaCl ($c = 0,5$ моль/л).

Результаты моделирования. Появление в газовой фазе продуктов распыления электролитного катода меняет состав плазмы как через непосредственное включение молекул воды и растворенного вещества в химические превращения, так и через изменение физических характеристик плазмы (например, значений

приведенного поля). Поэтому был проведен численный расчет состава газовой фазы в предположении о наличии в исходной плазмообразующей смеси лишь молекул азота и кислорода в соотношении 4:1, а также в присутствии воды и растворенного вещества. Мольные доли продуктов переноса компонентов электролитного катода в газовой фазе (1% для H_2O , 0,003–0,006% – для хлора и натрия) оценивали по экспериментально полученным коэффициентам переноса. Использовали экспериментальные значения приведенной напряженности поля $E/N = (2,2\text{--}3,0) \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ (электролитный катод – вода) и $(1,5\text{--}2,3) \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ (катод – раствор NaCl). Численным решением кинетического уравнения были получены функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и константы скоростей процессов, протекающих под действием электронного удара. При кинетических расчетах учитывались также атомно-молекулярные, ион-молекулярные и рекомбинационные процессы.

Моделирование процессов в системе, содержащей исходно только молекулы азота и кислорода, позволило оценить концентрации основных химически активных компонентов газовой фазы: атомов $\text{O}(^3\text{P})$, метастабильных электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, озона и атомарного азота. Концентрация атомарного кислорода достигает $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ 5 – 20 % от концентрации молекул в основном состоянии, концентрация $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в 5–10 раз ниже. Концентрация озона в газовой фазе – $(2,1\text{--}5,5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ в зависимости от тока разряда. Концентрация атомарного азота в основном состоянии невелика ($\sim 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$), так как основной канал его образования – диссоциация молекул азота электронным ударом имеет высокую пороговую энергию. Кроме того, в газовой фазе присутствуют оксиды азота: NO ($\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), NO_2 ($5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), NO_3 ($1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) и N_2O ($2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$).

Учет реакций с участием молекул воды существенно меняет состав плазмы. В этом случае основными активными частицами, помимо атомов, метастабильных молекул кислорода и озона, являются радикалы OH , HO_2 и пероксид водорода H_2O_2 .

По нашим оценкам концентрация радикалов OH составляет $(0,5\text{--}5,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и растет с током разряда из-за увеличения интенсивности

переноса молекул воды, и, как следствие, роста концентрации молекул H_2O в газовой фазе. Основной канал образования радикалов OH – диссоциативное прилипание электронов к молекулам воды. Концентрация пероксида водорода составляет $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, радикалов HO_2 – $(0,5-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. В таблице приведены значения концентраций некоторых активных компонентов плазмы, рассчитанные при различных составах газовой фазы.

Появление в газовой фазе атомов металла при указанных выше их мольных долях существенно изменяет баланс заряженных частиц: частота ионизации атомов натрия превышает частоту ионизации исходных компонентов газовой фазы. Это сказывается на величине приведенной напряженности поля.

Константы скоростей высокопороговых процессов уменьшаются на порядки величины, что, в свою очередь, влияет и на концентрации активных компонентов плазмы. В частности, атомарного кислорода становится меньше в 15 раз по сравнению с плазмой разряда, катодом которого является вода. Вместе с тем из-за высокой интенсивности переноса молекул воды в газовую фазу концентрации гидроксил-радикалов и радикалов HO_2 снижаются не столь значительно – в 5-6 раз. При увеличении тока разряда концентрация некоторых активных частиц уменьшается, что связано с уменьшением приведенной напряженности поля и констант скоростей процессов, протекающих под действием электронного удара.

Таблица. Концентрации некоторых активных частиц плазмы в интервале токов 15-70 мА при различных условиях моделирования.

Исходные компоненты	Концентрации активных компонентов, см^{-3}						
	$\text{O}(^3\text{P}), 10^{15}$	$\text{O}_2(^1\Delta_g), 10^{15}$	$\text{O}_3, 10^{13}$	$\text{NO}, 10^{16}$	$\text{OH}, 10^{14}$	$\text{HO}_2, 10^{11}$	$\text{H}_2\text{O}_2, 10^{12}$
$\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$	10,1÷32,2	30,2÷5,5	5,5÷2,1	1,2÷0,5	---	---	---
$\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ + 1% H_2O	1,1÷8,4	10,5÷2,1	2,0÷0,4	0,8÷0,1	0,1÷5,5	5,5÷0,5	1,5÷4,8
$\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ + 1% H_2O + Na + Cl	0,1÷1,2	8,5÷0,5	0,8÷0,1	0,4÷0,01	0,6÷0,9	4,1÷0,1	0,8÷1,2

Библиографический список

1. Muhammad Arif Malik, Abdul Ghaffar, Salman Akbar Malik. // *Plasma Sources Sci. Technol.* V. 10, **2001**, P. 82–91
2. Jinzhang Gao, Yongjun Liu, Wu Yang, Lumei Pu, Jie Yu, Quanfang Lu. // *Plasma Sources Sci. Technol.* V. 12, **2003**, P. 533–538.
3. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов*. М.: Наука, **2004**. 496 с.
4. Gonzalez E., Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. // *Langmuir*. **2008**. V. 24. N 3. P. 12636 – 12643
5. T. Suzuki, Y. Matsushima, Y. Mori, T. Yamazaki, T. Noma. // *Journal Of Materials Science*, V. 37, **2002**, P. 595– 601.
6. P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, and K. Wittmann-Teneze. // *Journal of Thermal Spray Technology*, V. 17(1), **2008**, P.31-59
7. Nikiforov A. et al. *Proceedings of VI ISTAP*, **2011**, P. 318-321
8. Khlyustova A.V et al // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 44, **2008**, P.203–205

Моделирование плазмохимического травления кремния в смеси CF_4/H_2

Modeling of plasma-chemical etching of silicon in CF_4/H_2 mixture

Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г.

Grigoryev Yu.N., Gorobchuk A.G.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт вычислительных технологий Сибирского отделения
Российской академии наук, 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 6
E-mail: alg@eml.ru*

In the frame of hydrodynamic approach the technology of plasma-chemical etching of silicon in CF_4/H_2 plasma was simulated. The model of plasma-chemical kinetics contained 28 gas-phase reactions including the components F, F_2 , CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_6 , H, H_2 , HF, CHF_3 , CH_2F_2 . The most part of fluorine goes on formation of component HF, that essentially reduces the etching rate of silicon. On the wafer surface it is formed the adsorption layer CF_2 , which at 40 % H_2 completely covers a silicon surface and stops the etching process.

Введение

Процесс обработки тонких пленок атомами фтора в плазмохимических реакторах получил широкое применение в производстве изделий микроэлектроники. Активные частицы формируются в зоне высокочастотного разряда в результате диссоциации молекул фторсодержащих газов. Обычно используются чистые газы типа CF_4 , SF_6 или их бинарные смеси с O_2 , H_2 и др. В высокочастотном разряде молекулы исходного газа разлагаются, образуя другие молекулы, ионы и радикалы, а в случае добавления примеси формируются дополнительные виды молекул, атомов и ионов. При соударении частиц с поверхностью образца имеют место адсорбция и десорбция, разложение, химические реакции и другие процессы. Адсорбируясь на поверхности подложки, многие сформированные в плазме радикалы и продукты реакций, а также загрязнения подавляют процесс травления. Ионная бомбардировка стимулирует обратный процесс - десорбцию этих веществ, что обуславливает анизотропию травления.

При селективном травлении пленок SiO_2 на кремниевых подложках обычно используются смеси, в которых образуются радикалы CF_2 и другие ненасыщенные вещества (в частности CF_4/H_2). Добавление в плазму CF_4 водорода обуславливает образование травителя из веществ с ненасыщенным фторуглеродом. Образующийся в разряде фтор интенсивно взаимодействует с H_2 и удаляется в виде продукта реакции HF, что

замедляет реакцию спонтанного травления атомарным фтором. Одновременно радикалы CF_x , взаимодействуя с SiO_2 , образуют газообразные CO , CO_2 , COF_2 , SiF_4 , что и соответствует процессу травления SiO_2 . При этом поверхность кремниевой подложки покрывается пассивирующим слоем полимера, наподобие тефлона C-F_x , снижающим или полностью прекращающим процесс спонтанного травления кремния. Таким образом, добавка водорода действует двояким образом. Вступая в реакцию с атомами фтора, водород образует стабильные молекулы HF, что существенно снижает концентрацию потенциального травителя кремния. С другой стороны, добавка водорода изменяет химию плазмы, повышая концентрации травящих диоксид кремния радикалов CF_x , способствующих формированию фторуглеродных пленок.

Из-за многоканальной природы формирования фтора вероятностные механизмы газофазных реакций в тлеющем разряде остаются недостаточно изученными. Поверхностные явления на ВЧ электродах и образце являются еще менее понятными. Чтобы обеспечить хорошую оптимизацию процесса травления крайне важно сравнить кинетические модели формирования фтора в подобных химических системах. Это можно выполнить на основе математического моделирования. Некоторые результаты, полученные для кинетической модели травления кремния в тлеющем разряде CF_4/O_2 показали, для того

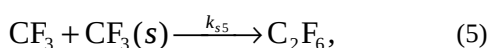
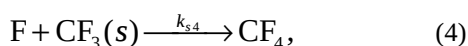
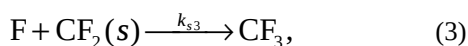
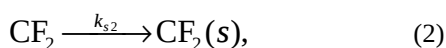
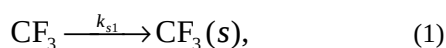
чтобы получить адекватные результаты необходимо использовать детализированную плазмохимическую кинетику с точным описанием тепломассопереноса [1].

Для рассмотрения процесса травления диоксида кремния на кремниевой подложке с целью упрощения задачи можно вначале рассмотреть поверхностные явления в плазме CF_4/H_2 на кремнии, поскольку полимерная пленка образуется только на его поверхности. В этой связи в работе моделируется один из вероятных механизмов газофазных химических реакций в смеси CF_4/H_2 и его влияние на формирование полимерной пленки C-F_x на поверхности кремниевого образца в процессе плазмохимического травления.

Физико-математическая модель

Расчеты проводились в рамках гидродинамического приближения на основе двумерной математической модели плазмохимического реактора травления [2], в которой уделялось особое внимание многокомпонентной химической кинетике. В смеси CF_4/H_2 выделялся базовый набор химических реакций, соответствующий травлению в чистом CF_4 , который дополнялся возможными химическими реакциями CF_4 и продуктами его диссоциации F , CF_2 , CF_3 с молекулярным и атомарным водородом. В качестве основных процессов принимались диссоциация молекул CF_4 , H_2 и CHF_3 электронным ударом с образованием химически активных атомов фтора и водорода и объемная рекомбинация атомов и радикалов с участием третьего тела. Результирующая модель химической кинетики содержала 28 газофазных реакций диссоциации и рекомбинации, в которых принимали участие F , CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_6 , F_2 , H , H_2 , HF , CHF_3 , CH_2F_2 [3].

Химическая кинетика гетерогенных реакций была представлена процессами адсорбции радикалов CF_2 , CF_3 на поверхность образца. Всего рассматривалось 6 гетерогенных реакций:



Здесь (1)-(5) - реакции адсорбции-десорбции радикалов CF_2 и CF_3 на поверхности кремния, $k_{s1}-k_{s5}$ - константы скоростей гетерогенных реакций; (6) - реакция спонтанного травления образца, k_s - соответствующая константа скорости реакции. Обозначение (s) использовано для частиц, адсорбированных на поверхности образца. Значения констант реакций брались из работы [3].

В соответствии с выбранной моделью многокомпонентной химической кинетики распределение концентрации каждой компоненты находилось из системы взаимозависимых уравнений конвективно-диффузионного переноса:

$$v \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (C_i D_{i-m} (\nabla x_i)) + G_i(C_i, C_j),$$

где C_i , x_i - молярная концентрация и молярная доля частиц сорта i ; C_t - молярная концентрация газовой смеси; D_{i-m} - коэффициент диффузии i -ой компоненты в многокомпонентной смеси; G_i - источник частиц i -го сорта, $i = \text{F}$, CF_2 , CF_3 , CF_4 , C_2F_6 , F_2 , H , H_2 , HF , CHF_3 , CH_2F_2 .

Правая часть системы конвективно-диффузионных уравнений содержит базовый набор определяющих газофазных реакции, которые устанавливают сложные взаимозависимости между скоростями генерации частиц. Кроме того, скорости генерации активных частиц определяются пространственным распределением плотности электронов в разрядной плазме [4]. В параметрических расчетах использовалась одна из упрощенных моделей в диффузионно-дрейфовом приближении, соответствующая ВЧ-разряду между плоскими электродами.

В соответствии с выделенными гетерогенными реакциями в процессе травления происходит пассивация поверхности кремния адсорбентами. Конкурирующие процессы адсорбции радикалов CF_2 , CF_3 на кремнии закрывают доступ атомам фтора к образцу и препятствуют спонтанному травлению кремния. Обозначим доли поверхности кремниевой пластины, покрытой CF_2 и CF_3 , как J_{CF_2} и J_{CF_3} соответственно. Равновесные балансы массовых потоков на образце для компонент CF_2 , CF_3 дают следующие соотношения на неизвестные J_{CF_2} , J_{CF_3} [5]:

$$k_{s2} x_{\text{CF}_2} / k_{s3} x_{\text{F}} = J_{\text{CF}_2} / (1 - J_{\text{CF}_2} - J_{\text{CF}_3}),$$

$$k_{s1}x_{CF_3}/(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3}) = J_{CF_3}/(1 - J_{CF_2} - J_{CF_3}).$$

Решением данных уравнений являются выражения:

$$J_{CF_2} = k_{s2}x_{CF_2}/(k_{s2}x_{CF_2} + k_{s3}x_F + \Delta_{CF_2}),$$

$$J_{CF_3} = k_{s1}x_{CF_3}/(k_{s1}x_{CF_3} + k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3} + \Delta_{CF_3}),$$

$$\Delta_{CF_2} = k_{s1}x_{CF_3}k_{s3}x_F/(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3}),$$

$$\Delta_{CF_3} = k_{s2}x_{CF_2}(k_{s4}x_F + k_{s5}x_{CF_3})/k_{s3}x_F.$$

В приведенных формулах неизвестные характеристики адсорбционных слоев имеют простое представление в виде зависимостей от констант химических реакций (1)-(5). Доли поверхности кремниевого образца, покрытые адсорбированными CF_2 , CF_3 являются важными параметрами задачи, поскольку оказывают существенное влияние на скорость травления образца. Из-за адсорбции CF_2 , CF_3 скорость травления является сложной нелинейной зависимостью от компонент F, CF_2 , CF_3 , характеризующаяся конкурентным механизмом взаимодействия частиц с кремнием.

Решение сформулированной задачи осуществлялось конечно-разностным методом с использованием неявной итерационной схемы со стабилизирующей поправкой. Течение газовой смеси находилось из системы уравнений Навье-Стокса, которые решались в переменных "функция тока - вихрь". По найденным распределениям скоростей потока газа из системы уравнений конвективно-диффузионного переноса находились концентрации компонент смеси.

Результаты и их обсуждение

Влияние многокомпонентной плазменной кинетики на производство активных атомов и радикалов рассматривалось на примере радиального плазмохимического реактора, конструктивные размеры которого выбирались аналогично работе [5]. Расчеты выполнены при нескольких значениях расхода газа, приведенные к нормальным условиям $Q = 100, 200, 400 \text{ см}^3/\text{мин}$. Давление в рабочей камере реактора равнялось $p = 0.5$ торр. Температуры стенок реактора и образца полагались равными $T_w = T_s = 300 \text{ К}$. Средняя объемная плотность электронов выбиралась равной $\bar{n}_e = 6 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$. Объемная доля H_2 в смеси CF_4/H_2 , подаваемой в реактор, изменялась в диапазоне 0 – 90%.

На рис. 1а, 1б представлены распределения концентраций фтора и фтористого водорода соответственно при 25% добавке H_2 в CF_4/H_2 . Значительная часть фтора, полученная в результате диссоциации тетрафторметана,

расходуется в реакциях с атомарным водородом с образованием наиболее обильной компоненты фтористого водорода. В результате с продвижением по потоку концентрация фтора монотонно понижается, в то время как концентрация фтористого водорода растет и достигает своего максимума на выходе из реактора.

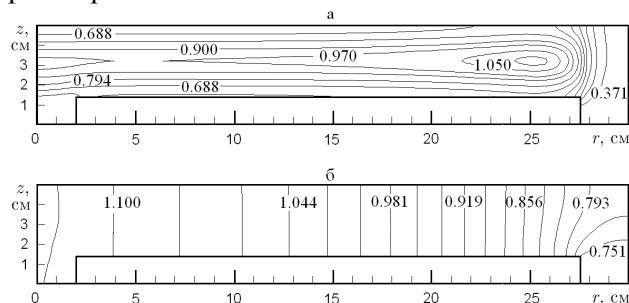


Рис.1. Распределение концентраций в реакторе:

а - $C_F \times 10^{10}$ моль/см³, б - $C_{HF} \times 10^8$ моль/см³.

Параметры режима: $p = 0.5$ торр, $Q = 200$

см³/мин, $T_s = 300 \text{ К}$, 25% доля H_2 в CF_4/H_2 .

Направление течения газа – к центру реактора.

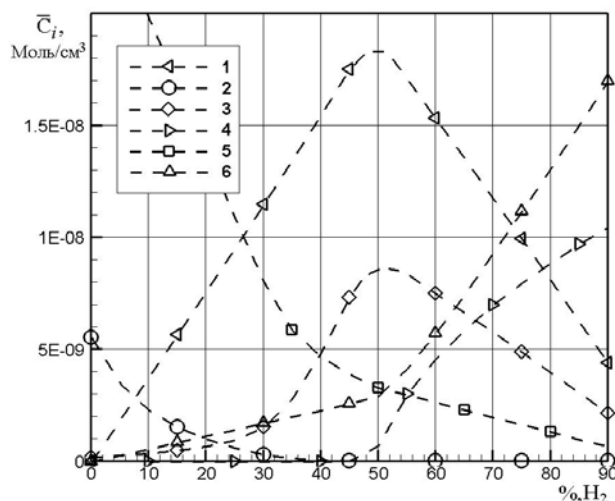


Рис.2. Зависимости средних концентраций компонент смеси на образце от процентного содержания H_2 в CF_4/H_2 . Обозначения: 1 - HF, 2 - F, 3 - CF_2 , 4 - H, 5 - CF_4 , 6 - H_2 . Концентрация фтора увеличена на порядок.

На рис. 2 представлены расчетные концентрации наиболее обильных компонент смеси на образце в зависимости от добавки H_2 . Большая часть фтора, полученная в результате диссоциации CF_4 , расходуется в реакциях с водородом с образованием фтористого водорода. В диапазоне добавок 0-50% H_2 концентрация HF растет линейно с увеличением концентрации H_2 и достигает максимума при 50% (кривая 1). Напротив концентрация фтора постепенно снижается и при 50% содержании H_2 в смеси практически исчезает, поскольку его большая

часть идет на формирование компоненты HF (кривая 2). Заметим, что значение концентраций F и CF_3 на порядок меньше значений концентраций HF, CF_2 и H. Второй наиболее обильной компонентой смеси является CF_2 . В интервале добавок 0-30% H_2 концентрация CF_2 растет очень медленно, а начиная с 30% H_2 , резко возрастает и достигает максимума при 50% H_2 (кривая 3). При добавке H_2 , большей чем 50%, концентрации HF и CF_2 падают, что связано с уменьшением концентраций компонент CF_4 , CF_3 (обеднения смеси). Одновременно концентрация неиспользуемого атомарного водорода начинает расти и достигает максимального значения при 90% H_2 (кривая 4). Заметим, что значения концентраций F и CF_3 на порядок меньше значений концентраций CF_4 , CF_2 , H_2 и HF. Концентрации стабильных продуктов реакций CHF_3 , CH_2F_2 оказываются еще меньше - на два порядка.

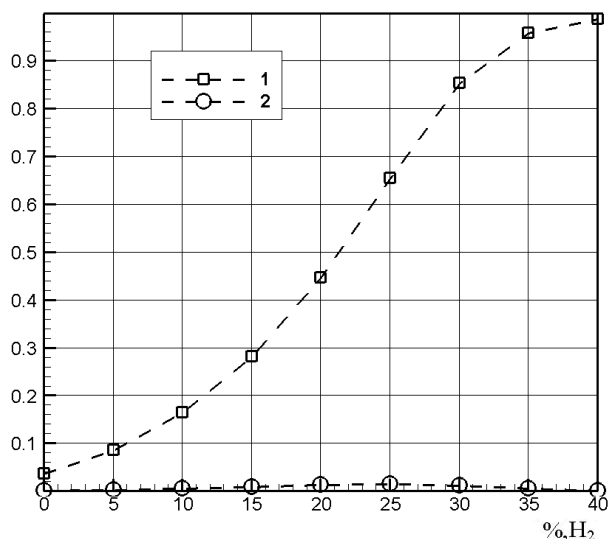


Рис.3. Зависимости долей поверхности образца, покрытых CF_2 и CF_3 соответственно, от процентного содержания H_2 в CF_4/H_2 .

Обозначения: 1 - J_{CF_2} ; 2 - J_{CF_3}

На рис. 3. представлены зависимости долей поверхности образца, покрытых радикалами CF_2 , CF_3 , от процентного содержания H_2 в CF_4/H_2 (кривые 1 и 2, соответственно). С увеличением содержания H_2 в газовой смеси в диапазоне 0-40% доля поверхности образца, покрытая CF_2 , возрастает пропорционально концентрации H_2 и при 40% H_2 достигает величины 0.988 (см. кривая 1). Доля поверхности образца, покрытая CF_3 , не превосходит максимального значения 0.016, которое достигается при 25% H_2 , и в дальнейших расчетах может не учитываться (кривая 2). Начиная с добавки 40% H_2 , вся поверхность кремния становится пассивной из-за адсорбированных радикалов CF_2 , CF_3 , что в

сумме составляет $J_{CF_2} + J_{CF_3} = 0.991$. Таким образом, добавки водорода выше 40% приводят к образованию полимерной пленки на поверхности образца.

Из-за общего снижения концентрации фтора и пассивацией поверхности образца адсорбированными радикалами CF_2 , CF_3 компонента фтора очень слабо расходуется в реакции травления. Этот приводит к быстрому снижению скорости травления при ненулевой концентрации фтора. Начиная с 35% добавки H_2 , процесс травления полностью прекращается.

Заключение

Полученные результаты позволяет сделать следующие выводы. Значительная часть фтора, полученная при диссоциации молекул CF_4 , идет на формирование компоненты HF, в результате чего снижаются концентрация фтора и скорость спонтанного травления. Наиболее обильными компонентами являются HF и CF_2 , концентрации которых достигают максимума при 50% добавке H_2 . С увеличением содержания H_2 в CF_4/H_2 покрытие поверхности радикалами CF_2 быстро возрастает и при 40% составляет 99%. Покрытие поверхности радикалами CF_3 не превосходит 1.6% во всем диапазоне параметров. Добавка H_2 в пределах до 35% позволяет полностью прекратить процесс травления и является эффективным фактором управления режимом травления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-01-00274), гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ (проект № НШ-5006.2014.9).

Библиографический список

1. Grigoryev Yu.N., Gorobchuk A.G. // Micro Electronic and Mechanical Systems. Ed. by Kenichi Takahata. In-Tech. 2009. p.185.
2. Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г. // *Микроэлектроника*. **1998**. Т.27. №4. С.294.
3. Venkatesan S.P., Trachtenberg I., Edgar T.F. // *Journal of the electrochemical society*. **1990**. V.137, №7. P.2280.
4. Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г. // *Микроэлектроника*. **2013**. Т.42. №6. С.454.
5. Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г. // *Микроэлектроника*. **2007**. Т.36. №5. С.368.

Секция 3

**ПОРОШКИ, ПЛЕНКИ,
ПОКРЫТИЯ,
МОДИФИКАЦИЯ И
СТРУКТУРИРОВАНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ:
ПОЛУЧЕНИЕ В ПЛАЗМЕ
(ВКЛЮЧАЯ
НАНОТЕХНОЛОГИИ),
СВОЙСТВА И
ПРИМЕНЕНИЕ.
ПЛАЗМЕННАЯ
МЕДИЦИНА И
БИОЛОГИЯ**

Влияние заряженных частиц на поверхностное натяжение жидкостей

The influence of charge particles of liquids surface tension

Федирчик И.И.¹, Недыбалиук О.А.¹, Черняк В.Я.¹, Вэргун Л.Ю.¹, Орловская С.Г.², Шкоропадо М.С.², Мартыш Е.В.¹

Fedirchik I.I.¹, Nedybaliuk O.A.¹, Chernyak V.Ya.¹, Vergun L.Yu.¹, Orlovskaya S.G.², Shkoropado M.S.², Martysh E.V.¹

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Украина, 01601, город Киев, ул. Владимирская, 64/13

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

Украина, 65082, город Одесса, ул. Дворянская, 2

E-mail: chernyak_v@ukr.net

Series of experiments studying the influence of charged particles on the surface tension of the various liquids was carried out. Changes to surface tension of liquids and melted stearin in response to ionic wind were shown.

Введение

Сегодня в плазмохимии наблюдается активное развитие всевозможных плазменно-жидкостных систем: разрядов с жидкими электродами, разрядов в аэрозолях или парах жидкостей. Такие системы имеют широкое применение в реформировании и сжигании углеводородов, плазмомедицине, плазменной обработке жидкостей. Это заставляет нас обратить внимание на взаимодействие между заряженными частицами, сгенерированными в плазме, и поверхностью жидкости в таких системах. Во время эксперимента с разрядом в воде в системе с жидким электродом [1,2], наблюдалось активное газовыделение возле поверхности погруженного в воду электрода. Пузыри газа поднимались к поверхности жидкости и исчезали в области контакта плазма-жидкость. В то же время электролиз той же жидкости с такой же величиной тока, как и во время разряда, сопровождался накоплением пузырей газа возле поверхности жидкости [2]. Исходя из этого факта мы можем предположить, что электрически-заряженные частицы при взаимодействии с жидкостью могут влиять на величину её поверхностного натяжения, хотя использование разрядов мощностью 500÷800 Вт допускает достаточно большую вероятность изменения поверхностного натяжения за счет термического нагрева поверхности жидкости плазмой разряда.

Использование возможности регуляции поверхностного натяжения с помощью зарядов может оказаться полезным при реформировании углеводородов и при сжигании разнообразных

твёрдых углеводородных топлив, которые имеют перспективы в аэрокосмической отрасли. Такой подход позволит упростить создание аэрозолей рабочих веществ в плазмохимических системах, что обеспечит более эффективное их взаимодействие с плазмой.

Впервые взаимодействие заряженных частиц и жидкостей рассматривалось в связи с электрическими явлениями в атмосфере Гастоном Планте в 1891 [3]. Интерес к этому вопросу возобновился в начале XXI-го века благодаря интенсивному развитию плазмохимии, когда в МГУ была проведена работа [4], целью которой было изучение взаимодействия коронного разряда с поверхностью жидкости.

Экспериментальная система

Для исследования рассмотренной проблемы была использована экспериментальная система с коронным разрядом. Преимуществом этого разряда есть создание потока ионов (ионного ветра) с температурой приблизительно равной температуре окружающей среды. Эта особенность, вместе с достаточно низкой мощностью разряда, позволяет пренебречь нагревом образцов во время исследования, и исключить из рассмотрения зависимость поверхностного натяжения от температуры.

Во время эксперимента использовались несколько модификаций базовой системы, изображенной на рис.1.

Система состоит из острого катода (1) и заземленной пластины-анода (3), на которой расположена капля исследуемой жидкости (2).

Во время опыта использовались жидкости с разной удельной электрической проводимостью: форвакуумное и рапсовое масла (15 пСм м^{-1}), дистиллированная вода (50 нСм м^{-1}) и биоглицерол (80 мкСм м^{-1}). Вольтметр (5) и амперметр (6) использовались во всех системах для снятия вольтамперной характеристики разряда, питание которого осуществлялось с помощью блока (4). Средняя мощность разряда была около 40 мВт. Капли всех жидкостей наносились на пластину анода с помощью шприца и имели одинаковый объём (7 мм^3).

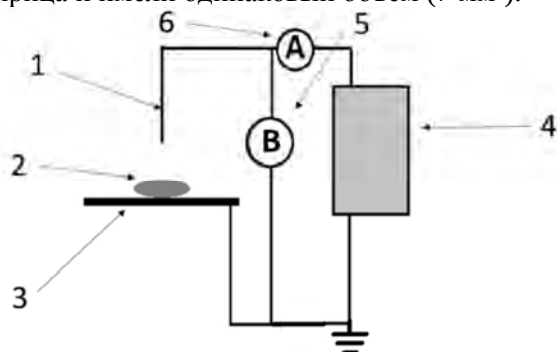


Рис.1. Установка для исследования жидкостей.

Для проверки влияния коронного разряда на твёрдые углеводородные топлива была использована система (рис.2), в которой вместо капли жидкости поверхность анода (3) была полностью покрыта стеарином (9), при этом анод подогревался снизу для поддержки стеарина в расплавленном состоянии. Между стеарином и острием (1) находилась пластина из металла (2), назначением которой было экранирование части углеводорода от зарядов.

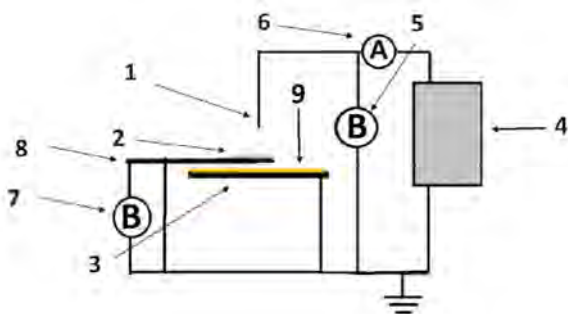


Рис.2. Установка для исследования стеарина.

Третьим вариантом системы была установка для исследования скорости сгорания стеарина под действием потока заряженных частиц. В этой модификации системы изображенной на рис.2 стеарин был закреплен в виде кусочков между электродами коронного разряда на термopаре (8), подключенной к вольтметру (7) вместо металлической пластины (2), а его поджиг осуществлялся газовой зажигалкой.

Результаты и их обсуждение

Исследование воздействия потока заряженных частиц на жидкости показало, что его сила зависит от величины электрической проводимости вещества. В случае биоглицерола реакция жидкости на заряды практически отсутствовала. При обработке дистиллированной воды на поверхности капли наблюдалось появление выемки, локализованной под острием разряда, что хорошо совпадает с результатами аналогичных экспериментов [4]. Время полного испарения капли воды под воздействием разряда было в несколько раз меньше чем без него. Расчёты показали, что в связи с низкой мощностью разряда ускорение испарения нельзя объяснить как результат дополнительного нагрева жидкости.

Самое сильное влияние заряженных частиц наблюдалось в случае жидкостей с низкой электрической проводимостью: форвакуумного и рапсового масел. После включения короны капли жидкостей подвергались разбиту на большое количество маленьких капель (рис. 2), которые начинали расползаться в направлении противоположном острию.

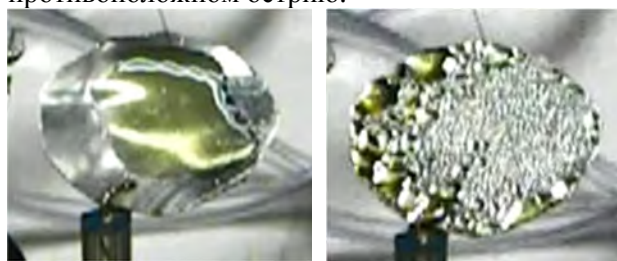


Рис.3. Реакция масла на разряд: слева – разряд выключен, справа – разряд включен.

Изменение размера капель жидкости свидетельствует о уменьшении величины её поверхностного натяжения.

Подтверждение электрической природы реакции жидкости на коронный разряд было сделано с помощью эксперимента с жидким стеарином. Изменения, возникшие в стеарине после включения разряда, идентичны, хотя и с меньшей интенсивностью, изменениям в диэлектрических жидкостях (рис.4).

Установка над поверхностью жидкого стеарина металлической пластины обеспечила экранирование части углеводорода от потока заряженных частиц с острия, в результате чего защищенная часть стеарина не разделилась на части во время эксперимента (рис.5). Это подтверждается типичным рисунком застывшего во время исследования с пластиной стеарина, где четко различается большое скопление вещества в месте, ранее закрытом пластиной.

Для изучения зависимости скорости сжигания стеарина от наличия потока

заряженных частиц были использованы кусочки углеводорода со средней массой ($4 \pm 0,5$) мг. Процесс горения был зафиксирован на видео, анализ которого позволил определить время горения вещества. В случае отсутствия коронного разряда среднее время горения стеарина составляло ($4,5 \pm 0,6$) сек. Кусочки стеарина, сжигаемые под горящим разрядом, в среднем сгорали за время, равное ($3,5 \pm 0,5$) сек. Следует отметить, что разряд оказывал дестабилизирующее воздействие на пламя, тем самым усложняя поджиг образца.



Рис.4. Стеарин: А) до обработки разрядом; Б) застывший после обработки разрядом без экранирующей пластины.



Рис.5. Стеарин, экранированный пластиной: А) во время обработки разрядом; Б) застывший после обработки разрядом.

Выводы

Взаимодействия заряженных частиц с поверхностью жидкостей влияет на их поверхностное натяжение, уменьшая его в случае жидкостей с низкой электрической проводимостью.

Библиографический список

1. O.A. Nedybaliuk, V.Ya. Chernyak, S.V. Olszewski // Plasma-liquid system with reverse vortex flow of "TORNADO" type (TORNADO-LE); Problems of Atomic Science and Technology, **2010**, Vol. 6, p.135.
2. O.A. Nedybaliuk, V.Ya. Chernyak, S.V. Olszewski, E.V. Martysh // Dynamic Plasma-Liquid System with Discharge in Reverse Vortex Flow of "Tornado" Type, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, **2011**, Vol. 5, p. 20.
3. G. Plante // Electrical Phenomena in the Atmosphere; **1891**, Paris.
4. A. F. Aleksandrov, V. L. Bychkov, D. V. Bychkov et al. // Electrohydrodynamic Peculiarities of Corona Discharge Interaction with a Liquid Surface; Moscow University Physics Bulletin, **2011**, Vol. 66, No. 4, p. 390.

Плазменно-каталитическое реформирование биоэтанола

Plasma-catalytic reforming of bioethanol

Черняк В.Я.¹, Недыбалюк О.А.¹, Юхименко В.В.¹, Демчина В.П.², Колган В.В.¹,
Мартыш Е.В.¹, Клочок Н.В.³

*Chernyak V.Ya.¹, Nedybaliuk O.A.¹, Iukhymenko V.V.¹, Demchina V.P.², Kolgan V.V.¹, Martysh E.V.¹,
Klochok N.V.³*

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Украина, 01601, город Киев, ул. Владимирская, 64/13

²Институт газа Национальной Академии Наук Украины, Украина, 03113, г. Киев, ул.
Дегтяревская, 39

³Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический
институт", Украина, 03056, г. Киев, пр-т Победы, 37
E-mail: chernyak_v@ukr.net

Series of experiments studying the plasma-catalytic reforming of the bioethanol was carried out. The dynamic plasma-liquid system based on low power rotating gliding arc with solid electrodes, was used for investigation of the bioethanol reforming process.

Введение

Среди наиболее перспективных направлений в плазмохимии сегодня является использование динамических плазменно-жидкостных систем для конверсии углеводородных топлив в синтез-газ. Плазма, как источник активных частиц может значительно активировать и ускорить плазменно-химические превращения. Использовать плазменное реформирование углеводородов экономически не выгодно [1] по сравнению с плазменно-каталитическим реформированием, где плазма используется только как катализатор. Плазменный катализ позволяет существенно повысить энергоеффективность реформирования углеводородов в синтез-газ. При этом важно создать условия для генерации именно неравновесной плазмы с существенным отрывом колебательной температуры от поступательной, что позволит увеличить селективность процесса в целом. Использование плазменно-каталитического реформирования углеводородов с активацией разрядом только окислителя обеспечивает с одной стороны большую энергоэффективность, с другой стороны сильную неравновесность плазму [2].

Экспериментальная система

Для исследования процесса плазменно-каталитического реформирования углеводородов использовалась динамическая плазменно-

жидкостная система в основе, которой лежит вращающаяся скользящая дуга малой мощности с твердыми электродами. Для реформирования углеводородов использовался процесс с частичным окислением. Однако, в отличие от плазменного реформирования, где окислитель и углеводород подаются сквозь разряд, использовалось плазменно-каталитическое реформирование, в ходе которого с помощью разряда активировалась только часть окислителя (~30%) и вводилась в виде плазменного факела в реакционную (пиролитическую) камеру, где взаимодействовала со смесью углеводорода и другой части окислителя (~70%). К тому же такой подход позволял увеличить неравновесность плазмы [2].

Фотографии экспериментальной установки (рис. 1.а) и горения синтез-газа (рис. 1.б) на стандартных газовых горелках для котлов Navien с диаметром сопла 1,2 мм изображены на рис. 1. Динамическая плазменно-жидкостная система (рис. 1.а) состоит из разрядной цилиндрической кварцевой камеры и металлической реакционной (пиролитической) камеры. Сверху и снизу кварцевая камера герметично закрыта фланцами. Одним из электродов был верхний металлический фланец с соплом по центру, по которому скользил один конец разряда. Второй электрод цилиндрической Т-образной формы был введен внутрь камеры через отверстие в нижнем фланце. Оба электрода изготовлены из нержавеющей стали и охлаждаются водой комнатной температуры.

Источником питания разряда был БП-100 постоянного тока, который обеспечивал напряжение до 7 кВ. При использовании балластного сопротивления $4 \div 120$ кОм диапазон токов стабильного горения разряда составлял $20 \div 400$ мА. Рабочий газ вводился внутрь разрядной камеры по касательной к боковой стенке кварцевого цилиндра, образуя вихревой поток. Вращаясь, газ двигался к соплу и сквозь него попадал в пиролизическую камеру, образуя плазменный факел. С помощью нагревательного элемента температура в пиролизической камере могла поддерживаться в диапазоне $200 \div 900$ °С. К внешней стенке пиролизической камеры присоединены две термопары. Смесь биоэтанола с окислителем вводилась по касательной к боковой стенке реакционной камеры, образуя обратно-вихревой поток типа "торнадо". Генерируемый синтез-газ в пиролизической камере попадал в холодильник, который охлаждался водой комнатной температуры. После этого величина потока синтез-газа измерялся с помощью ротаметра. Далее находилась колба, в которую происходил набор синтез-газа для диагностики его состава с помощью масс-спектрометрии и газовой хроматографии.



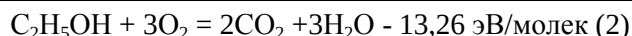
Рис.1. Фотографии экспериментальной установки: реактор для плазменно-каталитического реформирования этанола – (а); горение синтез-газа мощностью 2 кВт на выходе из реактора на стандартных газовых горелках для котлов Navien – (б)

Модельным углеводородом был биоэтанол (смесь этилового спирта C_2H_5OH с дистиллированной водой H_2O в пропорциях $H_2O : C_2H_5OH = 0 \div 1,5$).

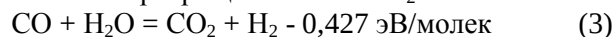
Модельным окислителем был воздух комнатной температуры. Поток воздуха и этилового спирта подбирались так, чтобы соответствовать стехиометрии реакции с частичным окислением:

$$C_2H_5OH + 1/2O_2 = 2CO + 3H_2 + 0,144 \text{ эВ/молек} \quad (1)$$

Реакция с частичным окислением C_2H_5OH – эндотермическая, а реакция полного окисления C_2H_5OH – экзотермическая.



Поскольку в смеси присутствует H_2O , то возможно превращение CO в CO_2 :



Поток C_2H_5OH для всех исследуемых пропорций $H_2O : C_2H_5OH$ составлял 5.4 мл/мин. Общий поток воздуха в систему составил 5 л/мин. Мощность разряда 50 Вт. При плазменно-каталитическом реформировании биоэтанола самая высокая температура стенки пиролизической камеры поддерживалась на уровне 450 ± 10 °С.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 изображено содержание основных горючих компонент синтез-газа на выходе из системы. Состав синтез-газа определялся с помощью газовой хроматографии выполненной на газовом хроматографе Agilent6890N.

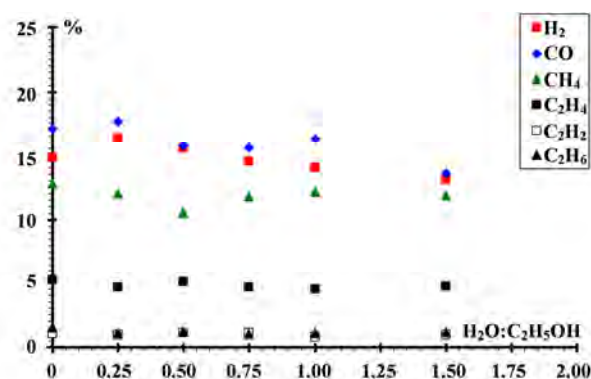


Рис.2. Основные горючие компоненты газа на выходе из системы

Сингазное соотношение с увеличением содержания воды в смеси слабо меняется $H_2/CO \approx 1$. Однако при соотношении $H_2O:C_2H_5OH = 0,5$ содержание CH_4 в синтез-газе меньше всего. Это значит, что увеличивается эффективность конверсии биоэтанола. С дальнейшим увеличением содержания воды в смеси ($H_2O:C_2H_5OH \geq 0,75$) количество горючих компонент уменьшается, что может быть связано с уменьшением эффективности конверсии этилового спирта в синтез-газ. Для протекания парового риформинга необходимо затрачивать больше энергии и обеспечивать высокую температуру. Поэтому при температуре 450 ± 10 °С увеличение содержания воды в смеси ведет к отбиранию тепловой энергии на разогрев воды, ведь удельная теплоемкость и теплота испарения для воды достаточно высоки.

Зная поток синтез-газа на выходе, его состав и мощность электрической энергии, которая необходима для плазменно-каталитического реформирования, можно рассчитать

коэффициент трансформации электрической энергии α и эффективность конверсии η :

$$\alpha = \frac{Q_s}{Q_p} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{Q_s}{Q_{C_2H_5OH}} \times 100\% \quad (3)$$

где Q_s – тепловая энергия, выделяемая при полном сгорании синтез-газа, Q_p – электрическая энергия необходимая для поддержания реформинга, $Q_{C_2H_5OH}$ – тепловая энергия, выделяемая при полном сгорании C_2H_5OH . Эффективность конверсии C_2H_5OH в данной работе более 80%. На рис. 3 изображена зависимость коэффициента трансформации электрической энергии α от соотношения $H_2O:C_2H_5OH$ в пиролизную камеру.

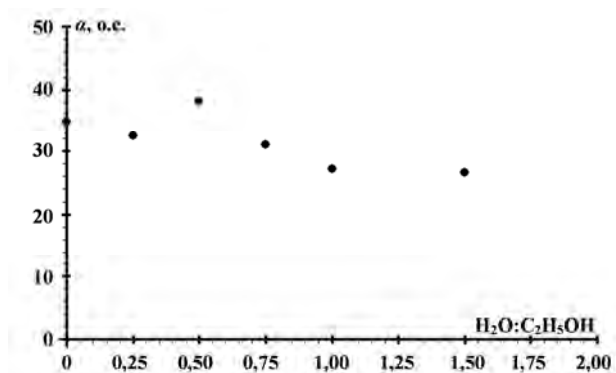


Рис. 3. Коэффициент трансформации электрической энергии – α

Для $H_2O:C_2H_5OH = 0$ коэффициент трансформации электрической энергии $\alpha = 34$, а для $H_2O:C_2H_5OH = 0,5$ $\alpha = 38$. Наиболее оптимальным соотношением $H_2O:C_2H_5OH$ при плазменно-каталитическом реформировании биоэтанола является 0,5, именно при таком соотношении $H_2O:C_2H_5OH$ при температуре стенки пиролизной камеры 450 ± 10 °C система является наиболее энергоэффективной. То есть при плазменно-каталитическом реформировании биоэтанола расходуется в 38 раз меньше электроэнергии, чем можно получить тепловой энергии при сжигании образованного синтез-газа. К тому же при плазменно-каталитическом реформировании биоэтанола удастся уменьшить температуру при которой происходит реформирование почти вдвое, чем при обычном пиролизе.

Коэффициент трансформации электрической энергии при плазменном реформировании, когда сквозь разряд подается и углеводород и окислитель, составляет $\alpha = 0,8$ [3] и $\alpha = 2$ [4]. В случае же плазменно-каталитического реформирования биоэтанола $\alpha = 38$. Применение плазменного катализа для

конверсии углеводородов в десятки раз повышает коэффициент трансформации электрической энергии чем при плазменном реформировании и позволяет эффективно реформировать биоэтанол при меньших затратах электрической энергии.

Выводы

Использование плазменно-каталитического реформирования биоэтанола с активацией разрядом только окислителя и последующей его инъекцией в пиролизную камеру, в которой он уже взаимодействует с углеводородом, повышает коэффициент трансформации электрической энергии α в десятки раз по сравнению с обычным плазменным реформированием смеси окислителя с углеводородом и позволяет эффективно управлять процессом реформирования с помощью плазмы.

При плазменно-каталитическом реформировании биоэтанола существенно уменьшается (почти в два раза) температура в пиролизном реакторе по сравнению с обычным пиролизом.

Добавление незначительного количества воды ($H_2O:C_2H_5OH \leq 0,5$) к этиловому спирту увеличивает эффективность его конверсии в синтез-газ. Наиболее оптимальным соотношением $H_2O:C_2H_5OH$ при температуре пиролизной камеры 450 ± 10 °C является 0,5.

Библиографический список

1. A. Fridman // *Plasma Chemistry*; Cambridge University Press. (2008).
2. V. Chernyak, V. Iukhymenko, I. Prysiazhevych and Eu. Martysh // *The influence of exothermic reactions on the nonequilibrium level of discharge plasma*; Problems of Atomic Science and Technology. 4 (2013) p.200.
3. O.A. Nedybaliuk, V.Ya. Chernyak, S.V. Olszewski // *Plasma-liquid system with reverse vortex flow of "TORNADO" type (TORNADO-LE)*; Problems of Atomic Science and Technology. 6 (2010) p.135.
4. V.I. Arkhipenko, S.M. Zgrouski, A.G. Karoza, A.A. Kirillov, L.V. Simonchik // *Diagnostics of ethanol conversion products by IR absorption spectroscopy*; Journ. Appl. Spectroscopy. 80 (2013) p.99.

Модифицирование поверхности арамидных пленок в плазме кислорода и аргона

Surface Modification of Aramid Films in Oxygen and Argon Plasmas

Джбаан К.А., Титов В.А*, Шикова Т.Г.

Dzhbaan K.A., Titov V.A., Shykova T.G.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7, E-mail: shikova@isuct.ru*

**Институт химии растворов РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: titov25@gmail.com*

Processes of plasma modification and destruction of aramid films have been studied. The films were treated in argon and oxygen low-pressure direct current discharges at pressures of 30 and 150 Pa and discharge currents of 20 and 50 mA. Treatment in oxygen plasma was shown to be an effective method for increasing surface wettability, oxygen content in thin surface layer and surface roughness. These effects are less after the treatment in argon plasma.

Введение

Арамидные волокна широко применяются в качестве армирующих компонентов композиционных материалов. Прочность таких материалов в значительной мере зависит от хорошей смачиваемости волокон и адгезии к связующим компонентам. Для увеличения смачиваемости и адгезионных характеристик поверхность волокон модифицируют химической обработкой с использованием сильных окислителей, а также путем нанесения адгезионных слоев из соединений с активными функциональными группами [1]. Большой интерес вызывают радиационно-химические [2], фотохимические [3] и плазмохимические методы модифицирования [4-7]. Обработка арамидных волокон в неравновесной плазме при пониженном и атмосферном давлении в гелии, аргоне, кислороде и воздухе приводит к образованию дополнительных активных функциональных групп, а также к изменению микрорельефа поверхности, что способствует увеличению площади контакта между волокном и связующим [4-7].

В настоящей работе в качестве объектов исследования использовались пленочные образцы, полученные из полимерного состава «Русар», который используется при производстве арамидных волокон. Цель работы – сравнительное исследование результатов воздействия плазмы пониженного давления в кислороде и в аргоне арамидную пленку на основе полиамидобензимидазола.

Методика экспериментов

Пленки получали из полимерного раствора «Русар» методом сухого формования по методике, представленной в работе [8]. Основу материала составляет полиамидобензимидазол [9]. Образцы обрабатывали в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в аргоне и кислороде. Разряд возбуждали в стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении газа 30 и 150 Па и токе разряда 20 и 50 мА. Образец полимера в виде цилиндра с образующей 1,5 см располагали на стенке реактора.

Скорости убыли массы образцов определяли периодическим взвешиванием на аналитических весах. Топологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Solver-P47PRO при сканировании в полуконтактном режиме.

Химический состав поверхностного слоя изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Фурье-ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). ИК спектры получали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» (Nicolet) с разрешением 2 см^{-1} . В качестве элемента МНПВО использовалась призма из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45° , число отражений – 25. Применялся режим накопления сигнала по результатам 64 сканирований. Спектры РФЭС регистрировали с помощью прибора LAS-3000 (Riber). Для

возбуждения спектров использовали рентгеновское излучение Al (линия K_{α} с энергией кванта 1486,6 эВ). Отнесение сигналов проводили в соответствии с данными [10], атомные концентрации элементов определяли с использованием соотношений, приведенных в [11].

Углы смачивания (θ) поверхности водой и глицерином определяли по фотографиям капель, обработку изображений выполняли с помощью программного обеспечения, доступного на сайте <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/> [12, 13]. Расчеты поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ^p) и дисперсионной (γ^d) составляющих проводили по методике [14], используя экспериментальные величины θ .

Результаты и их обсуждение

Воздействие плазмы кислорода и аргона на пленку приводит к частичной деструкции (травлению) материала и уменьшению массы образцов. Значения скорости убыли массы при обработке в плазме кислорода составили $\sim(1 - 4) \cdot 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, в плазме аргона они примерно в 10 раз ниже (табл. 1).

Таблица 1. Скорость убыли массы пленок при обработке в плазме

Условия обработки		Скорость убыли массы, г/(см ² ·с)
p, Па	i, мА	
Плазма кислорода		
30	20	1,00·10-7
30	50	2,79·10-7
150	20	4,19·10-7
150	50	4,44·10-7
Плазма аргона		
30	20	8,01·10-9
30	50	6,41·10-8
150	20	5,56·10-8
150	50	5,56·10-8

Основными активными частицами, способными приводить к окислительной деструкции полимеров в плазме кислорода при пониженном давлении, являются атомы $\text{O}(^3P)$ и метастабильные молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ [18]. На рис. 1 представлена скорость убыли массы арамидной пленки в зависимости от потоков атомов $\text{O}(^3P)$ и электронно-возбужденных молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ на поверхность образца. Видно, что скорость линейно растет с плотностью потока активных частиц. Предполагая, что измеряемая убыль массы обусловлена уносом атомов углерода в составе молекул CO и CO_2 , можно оценить величину плотности потока основных газообразных продуктов деструкции. Оценки показали, что плотность потока продуктов в газовую фазу

составляет $(5 - 20) \cdot 10^{15} \text{ частиц}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1})$. Такие скорости деструкции могут обеспечить как атомы кислорода, так и молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Однако необходимо учитывать, что выделяющаяся при дезактивации метастабильных молекул энергия (0,98 эВ), меньше, чем при рекомбинации атомов (5,1 эВ), а энергия разрыва связи, например, амидной группы с углеродной цепочкой составляет порядка 3 эВ. Поэтому более вероятно, что основную роль в деструкции полимера в плазме кислорода играют атомы $\text{O}(^3P)$.

$W, 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

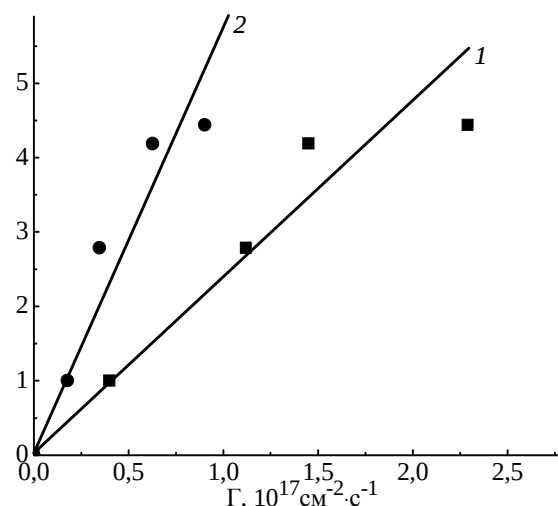


Рис. 1. Зависимость скорости убыли массы пленки от плотностей потоков атомов $\text{O}(^3P)$ (1) и молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ (2) на поверхность полимера

Процессы травления приводят к изменению топологии поверхности образцов. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, шероховатость поверхности образцов после обработки в плазме кислорода выше, чем у исходных пленок, в то время как при обработке в плазме аргона происходит некоторое сглаживание рельефа (табл. 2). Последнее, вероятно, обусловлено удалением загрязнений и слабо связанного нарушенного слоя материала. Увеличение скорости травления полимера в плазме кислорода с ростом тока разряда и давления сопровождается увеличением шероховатости поверхности.

Таблица 2. Средняя шероховатость поверхности образцов после обработки в плазме

Условия обработки			S_a , нм	
p , Па	i , мА	t , с	O_2	Ag
Необработанный			2,15	
30	50	300	2,27	1,54
150	20	300	2,83	1,74
150	50	300	3,93	1,88

В табл. 3 представлено содержание элементов в поверхностном слое, полученное из

РФЭ-спектров C_{1s} исходной пленки, а также пленок, модифицированных в плазме кислорода и аргона ($p=30$ Па, $i=50$ мА, $t=5$ мин). Разложение спектра показывает наличие следующих пиков: 285,0 эВ (C–C, C–H), 286,9 эВ (C–N, C–O), 288,2 эВ (C–OO, C–ON, C–ONH), 289,9 эВ (C–OOH, O=C–O). После воздействия плазмы в обоих газах увеличивается содержание кислорода и азота в модифицированном слое полимера (табл. 3). Наиболее существенные изменения происходят при обработке в плазме кислорода. Увеличение степени окисления поверхности после обработки в плазме аргона, вероятнее всего, обусловлено вторичными процессами взаимодействия радикалов, образующихся под действием плазмы, с кислородом воздуха и парами воды после извлечения образцов из реактора. Нельзя исключить и протекание окислительных реакций из-за наличия малых неконтролируемых примесей кислорода в исходном инертном газе. Изменение соотношения различных функциональных групп, наиболее сильно выраженное при действии плазмы кислорода (табл. 4), является следствием совокупности процессов разрушения собственных функциональных групп полимера, а также образования и последующей деструкции новых групп под действием активных частиц плазмы.

Таблица 3. Элементный состав поверхностного слоя пленки

Условия обработки	Содержание элементов, ат. %		
	C	O	N
Исходный образец	77,0	12,5	10,5
Плазма O ₂	52,6	33,5	13,9
Плазма Ar	66,9	21,4	11,7

Таблица 4. Содержание функциональных групп в модифицированном слое полимера

Связи	E, эВ	Концентрация групп, %		
		Исходный образец	Плазма Ar	Плазма O ₂
C–C, C–H	285,0	70,29	63,24	49,74
C–N, C–O	286,9	14,55	15,45	20,56
C–OO, C–ON, C–ONH	288,2	6,70	12,97	15,46
C–OOH, O=C–O	289,9	8,46	8,36	14,25

На рис. 2 представлены ИК спектры МНПВО пленок после обработки в плазме аргона и кислорода в течение 5 мин. Спектры не показали существенных структурно-химических изменений в результате обработки в плазме аргона. Очевидно, это связано с тем, что все изменения происходят в поверхностном слое, толщина которого значительно меньше глубины проникновения ИК излучения в образец.

Воздействие плазмы кислорода приводит к небольшому увеличению оптической плотности полос валентных колебаний связей N–H и O–H ($3600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) и в области $1715\text{--}1570\text{ см}^{-1}$, отвечающей колебаниям связей C=O и N–H, что не противоречит результатам анализа методом РФЭС.

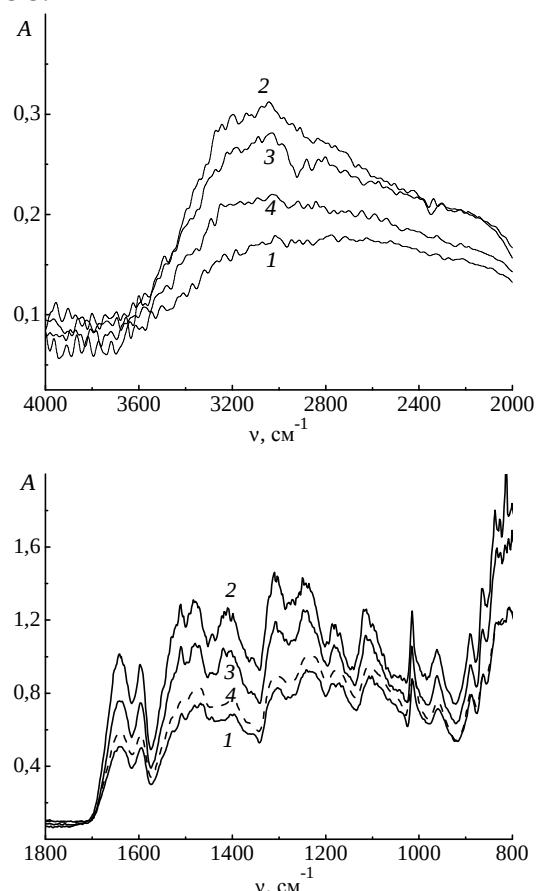


Рис.2. Спектры ИК МНПВО арамидной пленки: 1 – исходный образец; 2, 3 – после обработки в плазме O₂ (2 – 30 Па, 50 мА, 3 – 20 Па, 50 мА); 4 – после обработки в плазме Ar (150 Па, 50 мА)

Изменение микрорельефа и химического состава поверхности в результате плазмохимической обработки ведет к улучшению смачиваемости полимера: краевые углы для воды и глицерина уменьшаются (рис. 3). Рассчитанная на основе углов смачивания поверхностная энергия полимера растет, наиболее значительные изменения происходят за первые 10 с обработки, дальнейшее увеличение времени воздействия плазмы сопровождается небольшим увеличением поверхностной энергии и достижением стационарных значений. При одинаковых условиях (ток разряда, давление газа, время обработки) значения поверхностной энергии, достигаемые модифицированием в плазме кислорода, несколько выше, чем в плазме аргона (табл. 5). Рост поверхностной энергии обусловлен, в основном, изменением ее полярной составляющей, которая увеличивается

после обработки в кислородной плазме практически в два раза. Это не противоречит данным об изменении концентраций кислородсодержащих групп на поверхности образца после плазмохимической обработки (табл. 3, 4)

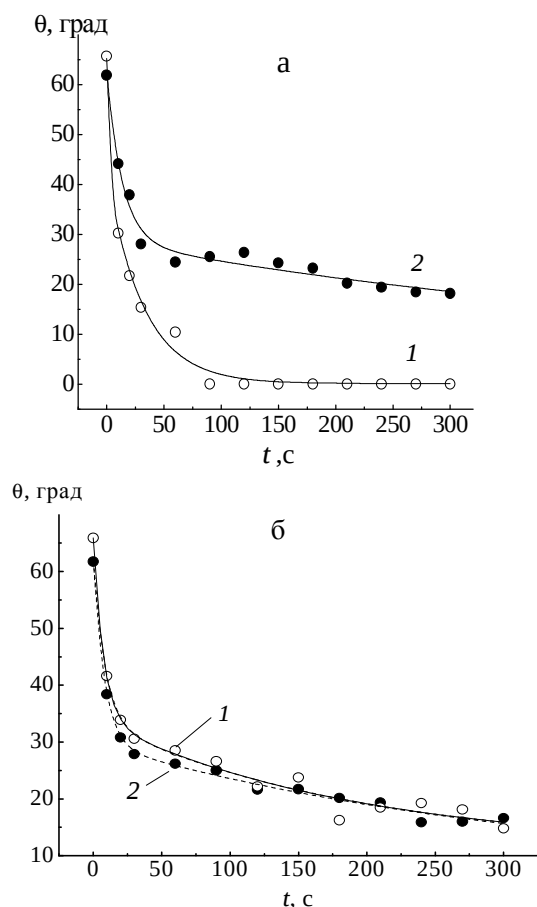


Рис. 3. Зависимость краевых углов смачивания водой (1) и глицерином (2) от времени обработки пленок в плазме O_2 (а) и Ar (б) при $p=30$ Па, $i=20$ мА

Таблица 5. Поверхностная энергия модифицированных пленок

Условия обработки			γ^d , мДж/м ²	γ^p , мДж/м ²	γ , мДж/м ²
P , Па	i , мА	t , мин			
Необработанный			6,2	33,0	39,2
Плазма кислорода					
30	20	5	14,8	57,7	72,5
30	50	5	15,5	56,1	72,6
150	20	5	6,5	66,4	72,9
Плазма аргона					
30	20	5	15,7	54,5	70,2
30	50	5	16,6	54,0	70,6
150	50	5	16,9	55,7	72,6

Библиографический список

1. Liu T. M., Zheng Y. S., Hu J. // *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**. V. 118. N 5. P. 2541-2552.
2. Zhang Y., Huang Y., Liu L., Wu L. // *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**. V. 106. N 4. P. 2251-2262.
3. Kim E.-M., Jang J. // *Fibers and Polymers*. **2010**. V. 11. N 5. P. 677-682.
4. Xi M., Li Y. L., Shang S., Li D. H., Yin Y. X., Dai X. Y. // *Surf. Coat. Technol.* **2008**. V. 202. N 24. P. 6029-6033.
5. Jia C., Chen P., Liu W., Li B., Wang Q. // *Appl. Surf. Sci.* **2011**. V. 257. N 9. P. 4165-4170.
6. Plawky U., Lonschien M., Michaeli W. // *J. Mater. Sci.* **1996**. V. 31. N 22. P. 6043-6053.
7. Gu R., Yu J., Hu C., Chen L., Zhu J., Hu Z. // *Appl. Surf. Sci.* **2012**. V. 258. N 24. P. 10168-10174.
8. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, **1991**. 336 с.
9. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Науч. основы и технологии, **2009**. 380 с.
10. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov>
11. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, **1987**. С. 141.
12. Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T., Unser M. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2010**. V. 364. N 1-3. P. 72-81.
13. Stalder A.F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., Hoffmann P. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2006**. V. 286. N 1-3. P. 92-103.
14. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. New York: Martin Dekker, **1982**. P. 152.

Модифицирование арамидных нитей в плазме пониженного давления в кислороде и аргоне

Modification of Aramid Yarns in Low-pressure Plasma of Oxygen and Argon

Джбаан К.А., Титов В.А*, Шикова Т.Г.

Dzhbaan K.A., Titov V.A., Shykova T.G.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7, E-mail: shikova@isuct.ru*

**Институт химии растворов РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: titov25@gmail.com*

Modification of aramid yarns in low-pressure plasma of dc discharges in oxygen and argon has been studied. Surface topography, chemical structure and mechanical characteristics of modified yarns were investigated. Data on mechanical strength of composites with epoxy resin were obtained.

Введение

Арамидные нити и волокна широко применяются благодаря их высокой прочности, жесткости, малому весу, невысокой диэлектрической постоянной, а также высокой термостабильности в качестве армирующих элементов для композитных материалов. Такие материалы используются в аэрокосмической промышленности, авиации, автомобильной промышленности и судостроении [1, 2]. Однако адгезия между арамидными волокнами и большинством матриц недостаточно высока, что требует их поверхностного модифицирования [3, 4]. Одним из наиболее перспективных методов модифицирования является плазмохимическая обработка, которая не изменяет объемных свойств материала [4, 5].

Воздействие плазмы не только вызывает появление новых функциональных групп в тонком поверхностном слое полимера, но сопровождается травлением поверхности, что увеличивает площадь контакта волокон с эпоксидным связующим. Все это приводит к значительному улучшению адгезии между волокном и матрицей. Для плазмохимической обработки используются различные газы. Многие исследователи в последние годы сфокусировали свое внимание на модификации поверхности с использованием плазмы в среде неполимеризующихся газов (гелий, аргон, кислород, воздух, азот) [6-8]. Некоторые исследования показывают, что активация поверхности в плазме инертных газов преимущественно обусловлена генерацией свободных радикалов на поверхности из-за разрушения цепи полимера. В плазме молекулярных газов (O_2 , N_2 , NH_3) могут

образовываться дополнительные кислород- или азотсодержащие группы на поверхности полимера.

Методика экспериментов

В качестве объекта исследования использовали нити из арамидного волокна марки «Русар-С», произведенные на предприятии «Термотекс» (г. Мытищи).

Образцы нитей обрабатывали в положительном столбе разряда постоянного тока в аргоне и кислороде. Разряд возбуждали в стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении газа 30 и 150 Па и токе 20 и 50 мА.

Исследование поверхности арамидных волокон методом сканирующей электронной микроскопии выполнено в Уханьском текстильном университете в Китае.

Оценка смачиваемости эпоксидной смолой проводилась методом капиллярного подъема столбика жидкости по нитям. В качестве жидкости использовалась смесь эпоксидной смолы ЭД-20 с ацетоном, объемная доля которого составляла 50 %. Для лучшей фиксации границы подъема рабочая жидкость подкрашивалась раствором бриллиантового зеленого.

Спектры РФЭС регистрировали с помощью прибора LAS-3000 фирмы "Riber". Для возбуждения спектров использовали рентгеновское излучение Al (линия K_α с энергией кванта 1486.6 эВ). Отнесение сигналов проводили в соответствии с данными [9], атомные концентрации элементов определяли с использованием соотношений, приведенных в [10].

Механическую прочность арамидных волокон исследовали в соответствии с ГОСТ

6611.2 – 73, а микропластика на их основе – по ГОСТ 28007 – 88. Испытания проводили на разрывной машине ИР5040-5. В обоих случаях расстояние между зажимами разрывной машины составляло 5 см, скорость движения зажимов – 60 мм/мин, длина образцов – 15 см.

Результаты и их обсуждение

Воздействие плазмы пониженного давления на арамидные волокна приводит к изменению топографии поверхности в результате травления. Исходные волокна содержат на поверхности загрязнения, которые могут быть следами плохо удаленного аппрета или замасливателя (рис 1, а). При обработке в плазме кислорода происходит очистка образца и травление поверхности, приводящее к росту шероховатости: на поверхности появляются следы эрозии в виде ямок и канавок (рис. 1 б), с ростом давления газа эффект усиливается (рис 1 в). При обработке в плазме аргона также удаляются загрязнения, но изменение рельефа поверхности почти не заметно. Варьирование условий обработки при времени воздействия 5 мин практически не влияет на результат (рис. 1 г, д).

Анализ поверхности волокон методом РФЭС показал, что действие плазмы кислорода вызывает как разрушение собственных азот- и кислородсодержащих групп полимера, так и образование новых кислородсодержащих групп (рис. 2, табл. 1).

Изменения микрорельефа и состава поверхности приводят к улучшению смачиваемости волокон эпоксидным связующим. Измерение высоты капиллярного подъема эпоксидной смолы по нитям показало, что результаты, достигаемые при обработке в плазме аргона и кислорода, близки. Увеличение смачивания по отношению к исходному образцу составляет в среднем 60 %, эффект усиливается с ростом времени обработки, а при фиксированном времени (5 мин) слабо зависит от тока разряда и давления газа (рис. 3).

Таблица 1. Содержание функциональных групп в модифицированном слое полимера

Связи	Концентрация групп, %	
	Исходный образец	Плазма O ₂
C–C, C–H	86,26	82,85
C–N, C–O	7,02	2,96
C–ONH	6,72	7,49
C–OO	-	6,70

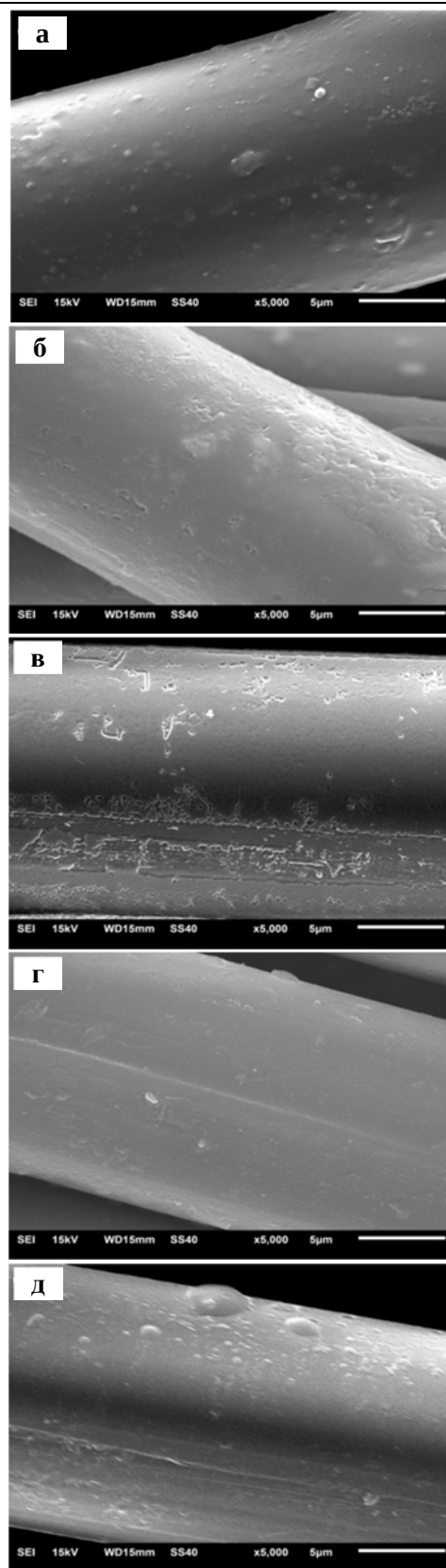


Рис. 1. Микрофотографии волокон, полученные при помощи СЭМ: а – исходное; б, в – после обработки в плазме O₂; г, д – после обработки в плазме Ar. Условия обработки: б, г – $P=30$ Па, $i=20$ мА; в, д – $P=150$ Па, $i=20$ мА. Время обработки 5 мин.

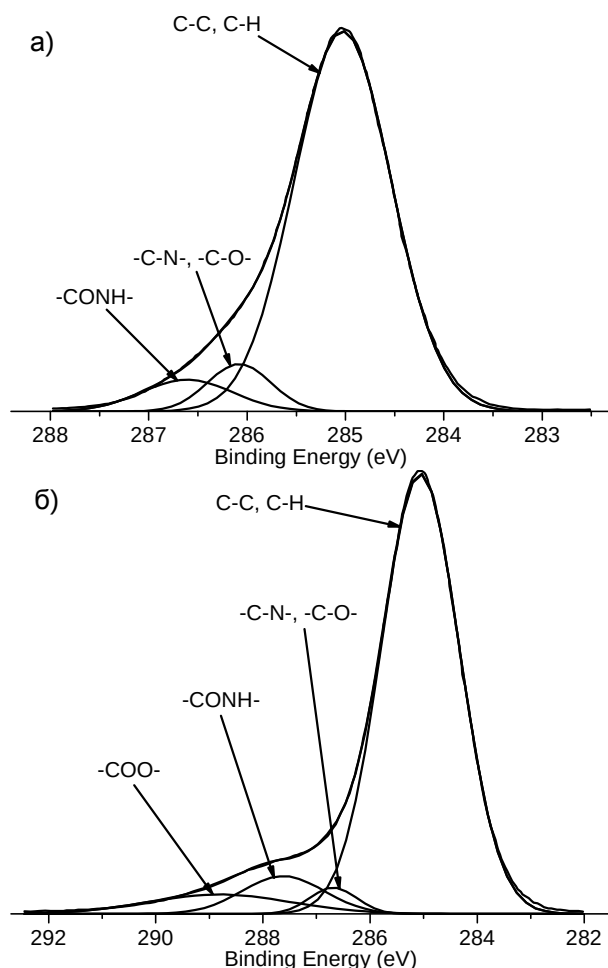


Рис. 2. C_{1s} рентгеновские фотоэлектронные спектры исходного (а) и модифицированного в плазме O_2 (б) арамидного волокна. $P=30$ Па, $i=20$ мА, $t=90$ с.

Измерения усилия разрыва нитей показали, что воздействие плазмы аргона не ухудшает их физико-механических свойств, однако после обработки в плазме кислорода при определенных условиях (150 Па, 50 мА, 5 мин) наблюдается снижение прочности нитей (табл. 2). Наблюдения под микроскопом показали, что при обработке в этих условиях происходят обрывы отдельных моноволокон в нитях, причем концы оборванных волокон оплавлены. Вероятнее всего, это связано с неравномерным нагревом волокон в плазме кислорода в результате действия нескольких факторов: потока тепла из плазмы на поверхность образца, выделения энергии при гетерогенной рекомбинации атомарного кислорода, дезактивации метастабильных молекул, а также теплового эффекта окислительной деструкции полимера. Увеличение давления газа и тока разряда приводит не только к росту потока тепла из плазмы, но и потоков активных частиц на образец. В результате увеличивается мощность тепловыделения, обусловленная гетерогенными

процессами. При затрудненном отводе тепла от волокон может возникнуть тепловая неустойчивость, сопровождающаяся резким локальным увеличением температуры, скорости травления и разрушением отдельных моноволокон.

Результаты испытаний образцов микропластика, отражающие прочность сцепления волокон с эпоксидным связующим, представлены в табл. 2. Плазмохимическая обработка нитей увеличивает прочность микропластика в среднем на 30%. В пределах погрешности измерений результаты, достигаемые обработкой в плазме кислорода и аргона, близки.

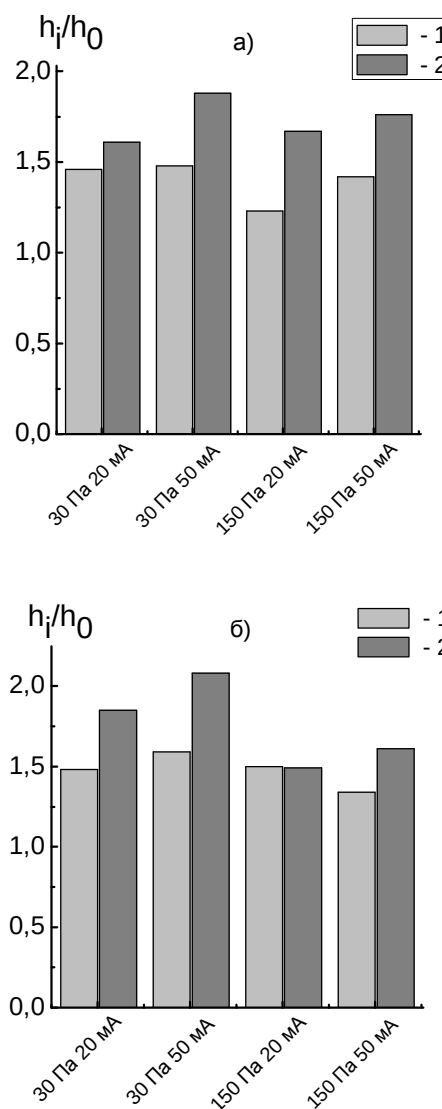


Рис. 3. Относительная высота капиллярного подъема эпоксидной смолы по арамидному волокну после обработки в плазме: а) – плазма O_2 ; б) – плазма Ar . Время обработки: (1) – 1 мин, (2) – 5 мин. h_0 – высота капиллярного подъема для необработанного образца.

Таблица 2. Механическая прочность нитей из арамидных волокон и микропластика

Условия обработки волокон в плазме			Разрывное усилие, Н			
P, Па	i, мА	t, с	волокно		микропластик	
			O ₂	Ar	O ₂	Ar
Исходный образец			113±11		128±12	
30	20	60	112±10	105±9		
30	50	60	117±11	111±10		
150	20	60	127±12	145±14		
150	50	60	80±7	119±12		
30	20	300	116±9	97±9	138±12	150±14
30	50	300	77±6	114±11	158±15	159±18
150	20	300	110±8	111±9	162±19	166±15
150	50	300	2	109±8		157±19

Таким образом, для улучшения адгезии к эпоксидному связующему можно использовать обработку волокон как в плазме кислорода, так и аргона. При обработке в окислительной плазме необходимо учитывать возможность развития тепловой неустойчивости процесса травления и снижения механических характеристик волокон.

Обработка в плазме аргона обеспечивает значения прочности микропластика, не уступающие тем, что достигаются модифицированием в плазме кислорода.

Библиографический список

- Guo F., Zhang Z. Z., Liu W. M., Su F. H., Zhang H. J. // *Tribol. Int.* **2009.** V. 42. P. 243.
- Su M., Gu A. J., Guo Z. L., Li Y. // *Appl. Surf. Sci.* **2011.** V. 257. P. 3158.
- De Lange P. J., Mader E., Mai K., Young R. J., Ahmad I. // *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **2001.** V. 32. P. 331.
- Park J. M., Kim D. S., Kim S. R. // *J. Colloid. Interf. Sci.* **2003.** V. 264. P. 431.
- Liu D. D., Hu J., Zhao Y. M., Zhou X. S., Ning P., Wang Y. J. // *Appl. Polym. Sci.* **2006.** V. 102. P. 1428.
- Liu D., Chen P., Chen M. X., Liu Z. // *Surf. Coat. Technol.* **2012.** V. 206. P. 3534.
- Zhang H. J., Zhang Z. Z., Guo F. J. // *Appl. Polym. Sci.* **2009.** V. 114. P. 3980.
- Huang H. C., Ye D. Q., Huang B. C. // *Surf. Coat. Technol.* **2007.** V. 201. P. 9533.
- NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov>
- Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, **1987.** С. 141.

Кинетика образования газообразных продуктов при воздействии плазмы на арамидные пленки и нити

Kinetics of Gas Products Formation at the Plasma Action on Aramid Films and Yarns

Джбааи К.А., Шикова Т.Г., Титов В.А*, Василькин Д. П.

Dzhbaai K.A., Shykova T.G., Titov V.A., Vasilkin D.P.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7, E-mail: shikova@isuct.ru*

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: titov25@gmail.com*

Kinetics of gas products formation at the action of low-pressure oxygen plasma on aramid films and yarns was studied. Oxygen atoms have been shown to be the main active species initiating oxidation destruction. Probability of O atom interaction with polymer was estimated.

Введение

Низкотемпературная плазма является эффективным инструментом модифицирования поверхности различных полимерных материалов, включая арамидные волокна и нити [1 - 3]. Для выяснения механизмов взаимодействия плазмы с обрабатываемыми материалами необходим комплекс данных как о структурно-химических превращениях в модифицированном слое полимера, так и о кинетике процессов генерации активных частиц в плазме с учетом образования газообразных продуктов гетерогенных реакций. Известно, что изменение состава газовой фазы в результате выделения продуктов реакций меняет состояние плазмы и скорости образования активных агентов, участвующих в реакциях на поверхности.

Цель настоящей работы – получение экспериментальных данных о скоростях образования основных газообразных продуктов окислительной деструкции пленок и нитей из арамидного материала марки «Русар» и сопоставление скоростей выделения продуктов с потоками активных частиц плазмы кислорода на поверхность обрабатываемых материалов.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали арамидные нити марки «Русар-С» производства предприятия «Термотекс» (г. Мытищи), и пленки из полимерного раствора «Русар», которые были изготовлены методом сухого формования по методике, приведенной в [4].

Образцы обрабатывали в положительном столбе разряда постоянного тока в кислороде. Разряд возбуждали в стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении 50-250 Па и токе

разряда 20 мА. Пленку в виде цилиндра с образующей 1,5 см располагали на стенке реактора. Скорости выделения газообразных продуктов находили из результатов масс-спектральных измерений (прибор ИПДО-2А). Измерительную систему калибровали путем напуска в реактор чистых газов. Описание экспериментальной установки и методики масс-спектральных измерений представлены в [5].

Результаты и их обсуждение

Основными газообразными продуктами деструкции арамидных пленок и нитей в плазме кислорода, которые зарегистрированы в масс-спектрах, являются молекулы H_2 , H_2O , CO_2 и CO . Скорости образования указанных продуктов и расходования кислорода при обработке пленки приведены на рис. 1 в зависимости от давления. Аналогичные зависимости наблюдаются и при обработке нитей.

«Русар» – материал на основе полиамидо-бензимидазола, элементарное звено которого имеет в своем составе ароматическое кольцо, карбонильные группы в амидной группировке и имидные группы [6]. Представляет интерес сопоставить результаты, полученные для арамидного материала и для других гетероцепных полимеров, например, полиимида (ПИ) [7]. При обработке обоих материалов с увеличением давления кислорода растут скорости поглощения O_2 , а также скорости выделения CO_2 и H_2O . Скорости выделения CO и H_2 изменяются при этом незначительно. Выходы молекул CO_2 и H_2O на одну реагирующую молекулу O_2 с ростом давления остаются практически постоянными, а выходы молекул CO и H_2 падают (табл. 1). Количественное сопоставление показывает, что

при обработке пленки «Русар» выход молекул СО ниже, суммарный выход молекул водорода и воды выше, чем у ПИ, а значения выходов молекул CO_2 близки.

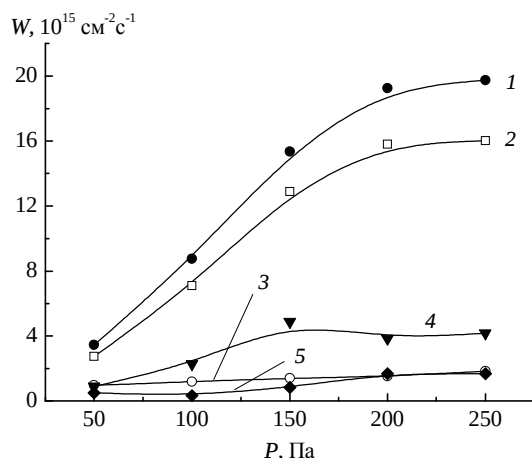


Рис. 1. Скорость расходования O_2 (1) и образования основных газообразных продуктов: CO_2 (2), СО (3), H_2O (4), H_2 (5) при действии плазмы кислорода на пленку. Ток разряда 20 мА, температура образца 333 К.

Наблюдаемые отличия в выходах продуктов обусловлены особенностями структуры элементарных звеньев рассматриваемых полимеров. Соотношение количества атомов С, Н и О (С:Н:О) в элементарном звене ПИ составляет 1:0,45:0,27, а в арамидном материале С:Н:О=1:0,67:0,1, при этом ПИ содержит 4 карбонильные группы, а полиамидобензимидазол – 2. Такое различие структуры позволяет объяснить более высокий выход водородсодержащих продуктов и более низкий выход молекул СО при обработке арамидного материала. Отношение выходов атомов С и Н в газообразных продуктах ($W_{\text{C}}:W_{\text{H}}$) приведены в табл. 2. Отметим, что это отношение близко к тому, что обусловлено структурой элементарных звеньев полимеров.

Постоянство выходов молекул CO_2 и H_2O при разных давлениях газа позволяет говорить о том, что эти продукты образуются в общем канале сложного процесса, который можно охарактеризовать эффективной константой скорости, зависящей только от температуры.

Сопоставление скоростей образования основных газообразных продуктов с плотностями потоков активных компонентов плазмы показывает, что наблюдаемые скорости реагирования кислорода, образования CO_2 и H_2O могут быть обеспечены потоками на поверхность материала атомов $\text{O}(^3P)$ и метастабильных молекул $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$. Необходимо

учитывать, что энергия, которая выделяется при дезактивации метастабильных молекул (0,98 эВ), меньше, чем при рекомбинации атомов (5,1 эВ), при этом энергия диссоциации связи, например, амидной группы с углеродной цепочкой составляет ~3 эВ, а связей в ароматических фрагментах ~4,8 эВ [6]. Поэтому, более вероятно, что основную роль в инициировании деструкции полимера в плазме кислорода играют атомы $\text{O}(^3P)$.

Представив полученные скорости как функции от плотности потока атомов на поверхность образца, можно заметить, что скорости образования CO_2 , H_2O и расходования O_2 пропорциональны плотности потока атомов кислорода (рис. 2). Для расчетов потоков активных частиц использована кинетическая модель, представленная в [8].

Расчет вероятности химического взаимодействия атомов с полимером как отношения скорости расходования кислорода в окислительных реакциях к полной скорости гетерогенной гибели атомов дает величину 0,14. Для ПИ эта величина составляет 0,03 [10]. Вероятность взаимодействия атомов с арамидным материалом, найденная как отношение скорости расходования окислителя к хаотическому потоку атомов на поверхность ($2W_{\text{O}_2}/0,25n_0V$), составляет $3,44 \cdot 10^{-4}$ при температуре образца 333 К; для ПИ вероятность равна $1,57 \cdot 10^{-4}$ ($T=357$ К).

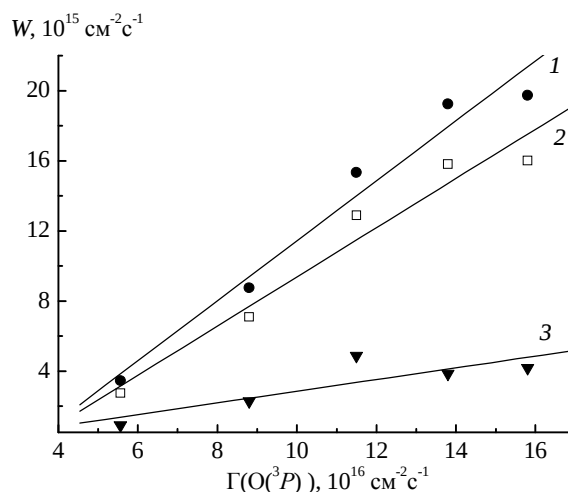


Рис. 2. Зависимость скорости расходования кислорода (1), образования CO_2 (2) и H_2O (3) от потока атомов кислорода, гибнущих на стенке разрядной трубки

Таблица 1. Выходы газообразных продуктов на одну прореагировавшую молекулу O_2 при действии плазмы кислорода на полимеры

P, Па	CO ₂			CO			H ₂ O			H ₂		
	«Русар»		ПИ	«Русар»		ПИ	«Русар»		ПИ	«Русар»		ПИ
	пленка	волокно		пленка	волокно		пленка	волокно		пленка	волокно	
50	0,79	0,73	0,75	0,28	0,18	0,70	0,26		0,11	0,15	0,14	0,07
100	0,81	0,96	0,81	0,14	0,17	0,41	0,26	0,21	0,11	0,06	0,11	0,06
150	0,84	0,79	0,84	0,09	0,11	0,22	0,32	0,20	0,14	0,05	0,07	0,06
200	0,82	0,86	0,87	0,08	0,11	0,10	0,20	0,23	0,20	0,09	0,06	0,06
250	0,81	0,80		0,09	0,10		0,21	0,25		0,09	0,05	

Таблица 2. Соотношение выходов атомов С и Н (W_C/W_H) в газообразных продуктах окисления полимеров в плазме кислорода

P, Па	«Русар»		ПИ
	пленка	волокно	
50	0,76	0,41	0,25
100	0,63	0,56	0,28
150	0,80	0,60	0,38
200	0,64	0,61	0,54
250	0,66	0,67	

Уменьшение выходов CO и H₂ с ростом давления позволяет предположить, что эти продукты образуются под действием активных частиц, отличных от атомов O(³P). Образование CO при действии плазмы на арамидные материалы возможно в результате фотоиницированной деструкции карбонильных групп амидных группировок, ВУФ-излучение, представленное в плазме кислорода линией OI 131 нм, может приводить и к образованию молекул H₂ [9].

В работе [10] было показано, что образование газообразных продуктов деструкции полиимида в момент зажигания разряда начинается с выделения молекул H₂ и CO под действием физических агентов плазмы и только вслед за этим начинается расходование кислорода из газовой фазы, сопровождающееся окислительной деструкцией полимера. Отмеченное выше сходство закономерностей образования газообразных продуктов при действии плазмы кислорода на пленку «Русар» и на полиимидную пленку позволяет предположить, что механизмы окислительной деструкции этих материалов подобны.

Библиографический список

1. Park J. M., Kim D. S., Kim S. R. // J. Colloid. Interf. Sci. **2003**. V. 264. P. 431.
2. Liu D. D., Hu J., Zhao Y. M., Zhou X. S., Ning P., Wang Y. J. // Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. P. 1428.
3. Song B., Meng L. H., Huang Y. D. // Mater. Lett. 2012. V. 83. P. 118.
4. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. // М.: Химия. 1991. 336 с.
5. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 463-466.
6. Перепелкин К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты // СПб.: Науч. основы и технологии. 2009. 380 с.
7. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 465-469.
8. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII-I. Химия низкотемпературной плазмы / Ответственные редакторы Ю.А. Лебедев, Н.А. Платэ, В.Е. Фортов. Москва: Янус-К, 2005. С. 130 – 170.
9. Дорофеев Ю.И., Скурлат В.Е. Фотохимические процессы под действием вакуумного ультрафиолетового излучения // Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ. 1983. Т.3. 178 с.
10. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 463-466.

Модификация термостойких синтетических волокон в низкотемпературной плазме для использования в полимерных композитах

*Surface modification of the thermostable synthetic fibers by the low temperature plasma for
use in polymer composites*

Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.

Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Kuznetsov A.A.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: plasma@ispm.ru*

Review of the scientific literature data appeared for last decade on the low temperature plasma modification of polyaramid and poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) fibers including description of facilities for fibers treatment and methods for studying the changes on the surface are carried out. Testing data for polymer composites including the interlaminar shear strength and water adsorption are presented..

Введение

Для получения наиболее механически прочных, термически устойчивых и находящихся широкое применение в различных отраслях техники композитов используют, в основном, волокна из гетероциклических полимеров, в том числе *пара*- и *мета*-арамидные волокна. В значительных объемах они выпускаются под фирменными наименованиями Kevlar (США, Ирландия, Япония), Twaron (Нидерланды), Terlon, SVM, Armos (Россия), Nomex (США). Другим видом высокопрочных и термически устойчивых волокон являются волокна из поли-*пара*-фениленбензобисоксазола (РВО). Следует отметить, что волокно РВО обладает самой высокой величиной модуля эластичности, равной 315.2 ГПа, тогда как для волокна Kevlar данный показатель составляет 113.4 ГПа. Уникальные механические свойства и термостойкость предопределили использование этих волокон в составе композиционных материалов, однако их адгезионные характеристики по отношению к связующим требовали существенного улучшения, в том числе, с использованием обработки в плазме. За последние годы в литературе появилось значительное количество работ, посвященных данной проблеме и свойствам получаемых композиционных материалов.

Целью настоящей работы является ознакомление широкого круга исследователей, занимающихся созданием и применением композиционных материалов, с результатами

проведенных в последнее десятилетие исследований по модифицированию в низкотемпературной плазме арамидных и РВО волокон и перспективами использования данного метода.

Методики модифицирования в плазме и исследования волокон. Свойства модифицированных волокон

Для модифицирования высокомолекулярных волокон используют различные виды низкотемпературной плазмы (типы газовых разрядов) – разряд постоянного тока, низкочастотный (50–150 Гц), ВЧ-разряд (13.56 МГц), микроволновый СВЧ-разряд (2.45 ГГц) и диэлектрический барьерный разряд. Применяются как лабораторные, так и выпускаемые в промышленности установки. Это доступные промышленные установки ENI HPG-2 (США-Канада), MDX-1K (США), PJ-1 и PJT-II (Китай), PREP5 (Германия) и Technics Plasma 200-G (Испания).

Для модифицирования волокон используют лабораторные установки с высокочастотным (13.56 МГц) разрядом пониженного давления емкостного и индукционного зажигания, а также установки диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления с частотой 10 кГц и 27 кГц и СВЧ-разряда (5.28 МГц).

При обработке в плазме в большинстве случаев в качестве рабочего газа применяется кислород или воздух, в ряде работ – инертные газы Ar, He или N₂. Все эти газы не полимеризуются в плазме, и такое воздействие

приводит либо к окислению обрабатываемой поверхности, либо к разрыву химических связей с возникновением активных свободных радикалов, которые окисляются при выносе обработанных волокон на атмосферу или используются как активные центры для прививки на поверхность пленок иной химической природы..

Для изучения свойств модифицированных волокон используют различные методики.

Изменение гидрофильности поверхности (контактных свойств) изучают путем измерения краевых углов смачивания (θ) динамическим методом и рассчитывают величины полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов. В работе [1] для волокон РВО, модифицированных в ВЧ-разряде в атмосфере кислорода, было показано, что θ по воде для исходного волокна равен $76.6 \pm 2.5^\circ$, а после обработки в течение 10 мин – $31.5 \pm 2.5^\circ$. Величина γ возросла от 45 до 66.8 мН/м, а γ^p – от 5.9 до 32.1 мН/м. Эти данные свидетельствуют о существенном увеличении смачиваемости (гидрофилизации) поверхности, обеспечивающем улучшение контакта волокна с матрицей.

В качестве основного метода изучения изменений химической структуры волокон под воздействием плазмы используют метод рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС). И для арамидных волокон, и для волокон из РВО, было установлено, что обработка в кислородсодержащей плазме приводит к существенному окислению поверхности и образованию новых кислородсодержащих групп. Фиксировались такие группы, как $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $=\text{CO}$, $\text{C}-\text{O}-\text{N}$ и т.п. Было показано заметное различие в изменении химического состава поверхности волокна Twaron при обработке в плазме O_2 и Ar [2]. Отношение O/C в исходном волокне составляло 0.11, после воздействия плазмы в атмосфере O_2 оно было равно 0.22, а в атмосфере Ar – 0.19. Хорошо видно большее увеличение содержания кислорода в первом случае.

Для изучения изменения химической структуры волокон использовали также метод Фурье-ИК-спектроскопии. На рис. 1 приведены Фурье-ИК-спектры исходного (1) и модифицированного в плазме воздуха (2) волокна Kevlar [4]. Видно, что в результате обработки в плазме волокна очищаются от технологических загрязнений – уменьшается интенсивность полос поглощения $\text{N}-\text{H}$ при 3500 см^{-1} , деформационных колебаний метиленовых групп (2850 см^{-1}) и метильных групп при 2925 см^{-1} . Появляются кислородсодержащие группы и

новые полосы поглощения в области $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ (группы OH) и при 1650 см^{-1} (деформационные колебания $\text{C}=\text{O}$ групп).

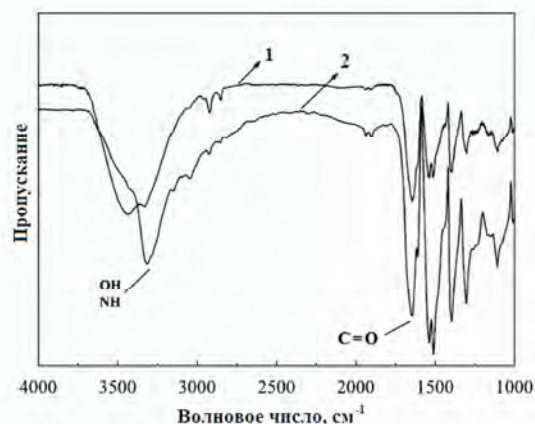


Рис. 1. Фурье-ИК-спектр исходного (1) и обработанного в плазме воздуха (2) волокна Kevlar (50Вт, 15 мин) [3]

Под воздействием низкотемпературной плазмы происходит травление поверхностного слоя волокон, которое исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

На рис. 2 хорошо видны результаты травления поверхности волокна Kevlar (СЭМ), приводящие к изменению его морфологии [4].

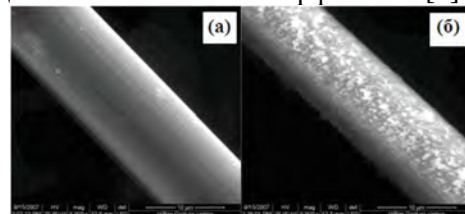


Рис. 2. Микрофотографии исходного волокна Kevlar (а) и волокна, обработанного в плазме кислорода в течение 15 мин (б) [4]

В работе [5] приведены данные изучения методом АСМ поверхности волокна РВО, модифицированного в плазме Ar . Величина среднеквадратичной шероховатости исходного волокна составляет 190.9 нм, после воздействия плазмы в течение 3 мин она возрастает до 407.6 нм, а после обработки в течение 10 мин составляет 223.7 нм. Увеличение шероховатости волокна приводит к улучшению адгезии между волокном и связующим.

Поскольку волокна под воздействием плазмы подвергаются химическим изменениям и травлению, были проведены исследования изменений их механических свойств. Прочность одиночного волокна РВО на растяжение после обработки в воздушной плазме диэлектрического барьерного разряда при мощности $W = 13.8 \text{ Вт/см}^2$ уменьшалась на 2 %, а при $W = 55.2 \text{ Вт/см}^2$ – на 8.9% [6]. Видно, что с увеличением удельной мощности разряда

наблюдается некоторое уменьшение прочности одиночного волокна, и, по-видимому, следует находить баланс между улучшением контактных свойств волокна и снижением его механических характеристик при модифицировании в плазме.

Таким образом, модифицирование волокон в плазме приводит к изменению морфологии поверхности (увеличению шероховатости, образованию иных дефектов), возникновению кислородсодержащих групп за счет окисления и свободных радикалов (из-за деструкции и разрыва химических связей). Поверхность волокон приобретает свойство гидрофильности.

Свойства композиционных материалов на основе модифицированных в плазме арамидных и РВО волокон

На рис. 3 представлены данные по межслоевой прочности на сдвиг (МПС) для композитов, полученных на основе волокна Kevlar, обработанного в ВЧ-разряде в атмосфере O_2 при различной мощности, и связующего бисмалеимида [7]. Видно заметное увеличение МПС для композитов с модифицированными волокнами. Величина МПС зависит от мощности разряда, максимальное увеличение МПС наблюдается при $W=70$ Вт.

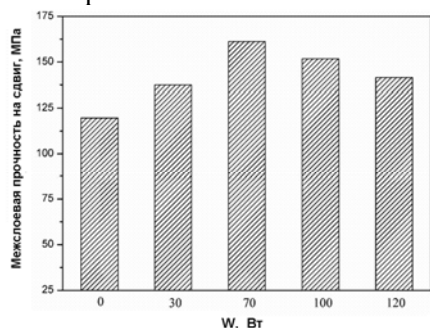


Рис. 3. Величина межслоевой прочности на сдвиг для композитов на основе обработанного в плазме волокна Kevlar и бисмалеимида в зависимости от мощности разряда (Вт) [7]

Данные по изменению МПС в композите на основе волокна Armos, модифицированного в плазме ВЧ-разряда, и матрицы из полифталазинон-эфирсульфонкетона (PPESK), получены в [3]. Показано, что увеличение времени обработки приводит к росту МПС, оптимальным является время воздействия 10 мин, величина МПС составляет в этих условиях 70 МПа. Дальнейшее увеличение ведет к снижению адгезии между волокном и связующим. Сравнение этих данных с приведенными на рис. 3 свидетельствует, что величина МПС зависит как от самого волокна, так и от используемой матрицы.

Данные по изменению МПС и влагопоглощения для композита, в состав

которого входит волокно РВО, обработанное в ВЧ-разряде, и связующее PPESK, приведены в [8]. Для композита с исходным волокном величина МПС составляла 39.2 ± 1.7 МПа, с волокном, обработанным в плазме O_2 , 65.1 ± 2 МПа, а с волокном, модифицированным в плазме Ar, 66.2 ± 1.8 МПа. Влагопоглощение полученных композитов уменьшалось от 0.85% для композита с исходным волокном до 0.37% при обработке волокна в плазме O_2 и до 0.41% при обработке в плазме Ar. Воздействие плазмы приводило к заметному увеличению МПС и существенному уменьшению влагопоглощения, в том случае, когда для получения композита использовали волокно непосредственно после модификации.

Приведенные данные свидетельствуют, что обработка термостойких, высокопрочных, высокомодульных волокон в плазме приводит к существенным химическим и морфологическим изменениям поверхности. Изменение гидрофильности волокна, его морфологии и химического состава и структуры поверхности обеспечивают существенное увеличение межслоевой прочности композитов на сдвиг и уменьшение влагопоглощения.

Таким образом, модифицирование волокон под действием низкотемпературной плазмы является весьма перспективным и высокотехнологичным методом улучшения их адгезии в композиционном материале.

Библиографический список

1. Zhang Ch., Chen P., Sun B., Lu Ch., Zhang X., Liu D. // *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**. V. 113. № 1. p. 71.
2. Wang J., Chen P., Li H., Zhang Ch., Sun B., Zhang X // *Surf. & Coat. Techn.* **2008**. V. 202. p. 4986.
3. Guo F., Zhang Z-Z., Liu W.-M., Su F-H., Zha H-J. // *Tribol. Int.* **2009**. V. 42. p. 243.
4. Chen P., Wang J., Wang B., Li W., Zhang Ch., Lia H., Suna B. // *Surf. Interface. Sci.* **2009**. V. 41. № 1. p. 38.
5. Liu D., Chen P., Chen M., Yub Q., Lu Ch. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. p. 10239.
6. Wang Q., Chen P., Jia C., Chen M., Lia B. // *Surf. & Interface Anal.* 2012. V. 44. p. 548.
7. Su M., Gu A., Liang G., Yuan L. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. p. 3158.
8. Zhang Ch., Chen P., Liu D., Wang B., Lib W., Kang X. // *Surf. Interface Sci.* 2009 V. 47. № 1. p. 187.

**Особенности влияния на здоровье аэрозолей, образующихся
при плазмохимических и плазмодуговых технологиях**
*Peculiarities of influence of aerosols forming at plasma chemical and plasma arc
technologies on the health*

Ильницкая А.В., Синёва Е.Л.

Ilitskaya A.W., Sineva E.L.

ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана Роспотребнадзора
141014, Московская обл., г. Мытищи, ул. Семашко, д.2
E-mail:pesticide@yandex.ru <http://www.fferisman.ru>

Highly dispersed aerosol of metals entering the workplace air (0.1 – 0.2 mcm) causes toxic effect in experimental rats and chronic inflammatory-dystrophic diseases of top respiratory ways in combination with vessel dysfunction in operators.

Введение

Среди непреднамеренных источников поступления высокодисперсных аэрозолей в воздух рабочей зоны современных производств можно назвать, например, плазменные технологии.

Известно, что тепловое взаимодействие плазмы и обрабатываемого материала может приводить к образованию субмикронных частиц высокой степени чистоты в узком диапазоне гранулометрического состава (0,1 – 0,2 мкм) со сферической формой частиц.

В силу того, что распределение температур в плазменной струе характеризуется неоднородностью по сечению шнура плазмы, при некоторых технологиях, например при напылении, наплавке, плазменно-механической обработке не происходит достаточного проплавления вещества и поэтому образуются лишь оплавленные сферические частицы разных размеров.

При нагреве обрабатываемого материала до испарения (резка, плазмо-химическая технология), вследствие конденсации паров и последующей коагуляции частиц в воздухе рабочей зоны формируется высокодисперсный аэрозоль с высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью по отношению к газам.

Напыление или наплавка многослойных покрытий, также как и резка высоколегированных сплавов приводит к накоплению в воздухе смесей металлов, их окислов, карбидов, силицидов, отличающихся по токсичности от исходных компонентов [1].

Физико-морфологическая, химическая и фазовая структура аэрозолей позволяет предположить его высокую биологическую активность. Субмикронная дисперсность обеспечивает глубокое проникновение и задержку частиц в диффузных перегородках тканей легких, в альвеолах, возможность переноса их фагоцитами в кровеносную и лимфатическую системы и взаимодействие металлов с биосубстратами организма. Принимая во внимание физико-химические особенности аэрозолей, полученных плазменным способом, и выделяя озон из комплекса химических веществ, сопутствующих плазменной технологии, как наиболее химически активное соединение, постоянно присутствующее в воздухе при эксплуатации дуговых и ВЧ-плазмотронов проведено углубленное медицинское обследование работающих на плазменных установках различного назначения, а также экспериментальные исследования на крысах по изучению ингаляционного воздействия окиси алюминия, полученной способом плазменного нагрева с удельной поверхностью 150-200 м²/г, концентрация 48,6 мг/м³ и её смеси с озоном.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено ослабление эффекта общетоксического действия озона в составе пылегазовых смесей высокой дисперсности и усиление за счет озона пульмонотоксичности аэрозолей, обладающих фиброгенными свойствами. Это подтверждается исследованиями отечественных ученых, установивших что гамма-оксид алюминия с

высоким содержанием на поверхности гидроксильных групп вызывает в легких значительно больший фиброз, чем альфа-оксид с минимальным содержанием ОН-групп [2].

После интратрахеального введения животным пыли трехоксида алюминия, обработанной плазменной струей (монофракция с размерами частиц до 2 мкм, 50 мг в 1 мл физраствора) через три месяца морфологически в легких – пролиферация эпителия слизистой с полипозными разрастаниями в просвет бронхов, наличие клеточно-пылевых очагов милиарных размеров. По всей паренхиме легких частицы пыли шаровидной формы (Рис.1).



Результаты медицинского обследования 678 мужчин в возрасте 19-45 лет, из них 180 человек в динамике 3-5 лет, обслуживающих различные типы плазменных установок показали, что среди выявленных нозологических форм заболеваний ведущее место занимает патология верхних дыхательных путей, возрастающая по частоте с увеличением стажа, преимущественно у металлургов, резчиков и наплавщиков.

Показательно развитие изменений слизистой оболочки верхних дыхательных путей, которые носили в ряде случаев характер патологии или были расценены как признаки снижения функциональной способности слизистой. При длительном воздействии на рабочих аэрозоля конденсации металлов в смеси с озоном и окислами азота установлено снижение (замедление) транспортной функции мерцательного эпителия вследствие биохимических нарушений в клетках и изменений клеточного состава слизистой.

Риноцитологические исследования выявили десквамацию клеток мерцательного эпителия, рост числа дегенеративно измененных клеток призматического эпителия, метаплазию его в многослойный плоский, отражающий метапластические процессы.

При воздействии высокодисперсных частиц, насыщенных оксидными газами, у рабочих отмечаются изменения бронхо-легочной системы по обструктивно-рестриктивному типу. Развитие функционального бронхоспазма, снижающего эффективность легочного газообмена, альвеолярная гипоксия с подавлением усвоения кислорода является отправным механизмом для изменения рефлекторной перестройки, преимущественно региональной гемодинамики.

Результаты обследования свидетельствуют о достаточно высокой частоте функциональных расстройств в состоянии вегетативной нервной и сердечно-сосудистой систем вплоть до развития вегетососудистой дистонии, астено-невротического синдрома. Расстройства имели достаточно стойкий характер и отражали напряженность адаптации организма работающих, в частности, анализаторов. Возможно, пусковым механизмом в формировании ответных и защитных реакций организма «плазменщиков» являются верхние дыхательные пути. Сдвиги морфологического состава слизистой оболочки полости носа, в верхних отделах которого находится обонятельный анализатор, с периферическими рецепторами, обладающими очень высокой чувствительностью к химическим веществам любой природы и обширными анатомическими связями с гипоталамусом и другими отделами ЦНС[3] позволяют считать верхние дыхательные пути одним из ведущих звеньев в пусковом механизме расстройств адаптации и формировании патологии.

По показателям специальных исследований выявлено повышение тонуса мозговых сосудов, явления венозного застоя, замедление мозгового кровотока, сосудистая дисфункция у $44 \pm 4,7\%$ лиц. У стажированных рабочих отмечено возрастание тонуса и снижение эластичности периферических сосудов кистей, более четкие у металлургов и резчиков.

Установлено стажезависимое нарушение электроактивности головного мозга с вовлечением в патологический процесс диэнцефальных и стволовых его структур. Повышение тонуса сосудов головного мозга и напряжение регуляторных механизмов являются реакцией обратной связи с изменением потребностей в кислороде отдельных областей мозга и других тканей, обусловленное токсическим действием пылегазовых композиций.

Компенсаторно-приспособительные сдвиги в деятельности сердечно-сосудистой системы формируются в ответ на дыхательную

недостаточность и гипоксию, возникающую под влиянием неблагоприятных факторов производственной среды.

Полученные нами данные позволяют считать, что в основе нарушений в состоянии здоровья рабочих, использующих различные плазменные технологии, лежат изменения в регуляторной деятельности центральной нервной системы, рассогласование в деятельности анализаторных систем головного мозга и высших вегетативных центров диэнцефально-гипоталамической области, обеспечивающих поддержание гомеостаза в организме [4]. Нельзя исключить особую роль наночастиц в развитии насpezifических патологических изменений в различных органах и системах организма человека, учитывая мнение некоторых исследователей [5], что эффект влияния наноматериалов на живой организм проявляется в возникновении воспалительных процессов в отдельных органах и тканях, в снижении иммунитета, в возможном возникновении хронических нарушений, которые способны вызывать сердечно-сосудистые и иные заболевания.

Поведение наночастиц, образовавшихся в воздухе рабочей зоны непреднамеренно при плазменном нагреве имеет ряд особенностей, обусловленных многокомпонентным составом аэрозоля, способностью образовывать конгломераты, нести на себе химические вещества и электрический заряд. Действие наночастиц на человека может усугубляться влиянием сопутствующих факторов физической и химической природы, то есть токсичность наночастицы зависит от наносистемы, в которую входит данная наночастица. В этой связи необходимо проведение длительных наблюдений за состоянием здоровья лиц, непосредственно занятых в производствах, имеющих непреднамеренные источники образования высокодисперсных аэрозолей в условиях стандартизованного объективного контроля экспозиций различных веществ в виде наночастиц в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах.

Гигиеническая оценка нанотехнологий и управление риском состояния здоровья человека возможны при проведении патогенетически направленных экспериментальных исследований на теплокровных животных и длительных наблюдений за состоянием здоровья лиц, непосредственно занятых в производствах получения и техногенного применения наноматериалов.

Библиографический список

1. Ильницкая А.В., Калина О.В. Гигиеническое значение пылегазовых смесей при плазменной технологии. //Гигиена труда и профзаболевания, 1980, №10, С.5-9
2. Домнин С.Г. О роли активных центров поверхности и фиброгенности пылей оксидов алюминия. /Профессиональные болезни пылевой этиологии. М.;Медицина,1980,С.107-113.
- 3.Благовещенская Н.С.//Отоневрологические симптомы и синдромы.,-М.;Медицина,1990.-432с.
4. Синева Е.Л. Реакция верхних дыхательных путей и кохлеовестибулярного анализатора при комплексном воздействии физических и химических факторов производственной среды //Вестник оториноларингологии, 2009, № 6. С.31-38
- 5.Лысцов В.Н., Мурзин Н.В. Проблемы безопасности нанотехнологий. М., МИФИ, 2007, 70с.

Изучение коррозионного поведения TiCN покрытий на стали 08X18H10T

Study of corrosion behavior of TiCN coatings on 08X18H10T steel

Осипов А.К., Смоланов Н.А., Гурвич Л.Г., Окина Е.В., Ускова Е.Н., Полянский Р.А.

Osipov A.K., Smolantov N.A., Gurvich L.G., Okina E.V., Uskova E.N., Polyanskiy R.A.

*Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева,
430005 г. Саранск, ул.Большевистская,68*

E-mail: smolanovna@yandex.ru.

The corrosion behavior of steel samples with carbidenitridtitanium coatings produced by sputtering in various modes of deposition was studied. Analysis of anodic polarization curves of steel samples in sulfate and chloride solutions showed that carbidenitridtitanium coatings can to increase corrosion resistance to electrochemical corrosion independently of the corrosive medium nature. It is shown that reduction of the acetylene in the plasma flow leads to formation of more corrosion-resistant coatings.

Введение

В последние годы активно используется ионноплазменная технология [1,2] позволяющая получать антикоррозионные покрытия с сочетанием таких свойств как износостойкость, тугоплавкость, пластичность.

Целью настоящей работы является изучение влияния коррозионной среды, а так же режима напыления на коррозионную устойчивость ионноплазменных карбонитридтитановых покрытий на сталь 08X18H10T.

Методика эксперимента

Нанесение покрытий проводилось с помощью вакуумной ионноплазменной установки ННВ-6,6 ИН типа «Булат» (температура 450°C, давление 10^{-2} Па). Покрытие осуществлялось в трех режимах: 1 - P ($N_2+C_2H_2$)= $8 \cdot 10^{-1}$ Па, Q=12 л/ч, 2 - P ($N_2+C_2H_2$)= $10 \cdot 10^{-1}$ Па, Q=20 л/ч, 3 - P ($N_2+C_2H_2$)= $10 \cdot 10^{-1}$ Па, Q=30 л/ч

Анодные поляризационные кривые (АПК) снимались потенциодинамическим методом на потенциостате ПИ-50-1 в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Скорость наложения потенциала 50 мВ/мин. АПК снимались в следующих растворах электролитов: 3% NaCl, 3% Na₂SO₄, растворы NaCl+HCl с pH 5, растворы NaCl+NaOH с pH 8.

Электрохимическое исследование коррозии стали 08X18H10T и TiNC –покрытий на стали 08X18H10T

Анодные поляризационные кривые исследуемых образцов 1-4 представлены на рисунках 1-4, из которых видно [3], что электрохимические характеристики стали 08X18H10T (образец 1) резко отличаются от электрохимических характеристик образцов с TiNC –покрытиями (образцы 2-4).

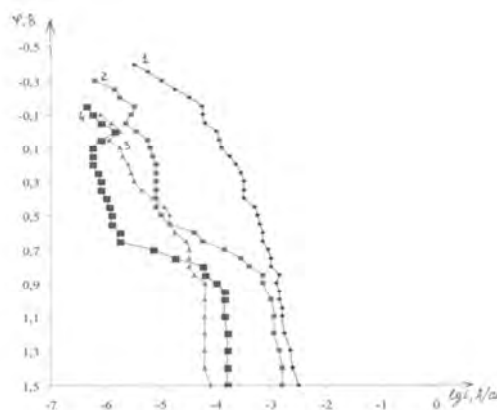


Рис.1. Анодные поляризационные кривые в 3% растворе NaCl (1-сталь 08X18H10T; 2-TiNC-покрытие P($N_2+C_2H_2$)=0,8 Па, Q=12 л/ч; 3-TiNC-покрытие P($N_2+C_2H_2$)=1,0 Па, Q=20 л/ч; 4-TiNC-покрытие P($N_2+C_2H_2$)=1,0 Па, Q=30 л/ч)

Анализ АПК в 3% NaCl показывает, что поведение образцов стали 08X18H10T без покрытия характеризуется значительно более высокими значениями токов анодного растворения во всем интервале налагаемых потенциалов, чем сталь с покрытиями. Наиболее заметны различия в анодном поведении исследованных образцов в области потенциалов от 0,6 до 0,8 В (х.с.э.) наблюдается значительное уменьшение анодных токов по сравнению с исходной сталью без покрытия.

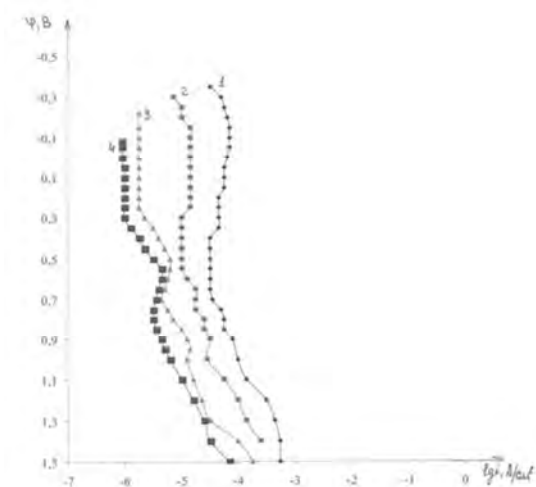


Рис.2. Анодные поляризационные кривые в 3% растворе Na_2SO_4 (1-сталь 08X18H10T; 2-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=0,8$ Па, $Q=12$ л/ч; 3-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q=20$ л/ч; 4-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q=30$ л/ч)

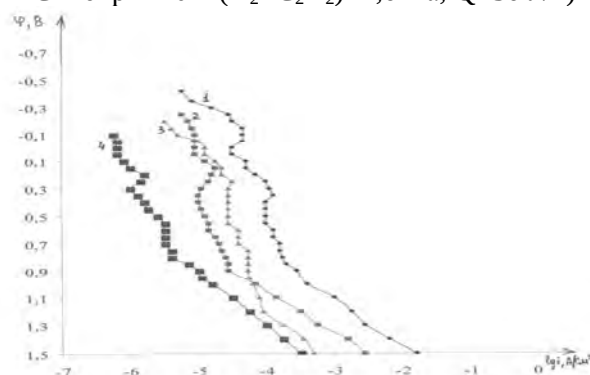


Рис.3. Анодные поляризационные кривые в 3% растворе $\text{NaCl}+\text{HCl}$, pH 5 (1-сталь 08X18H10T; 2-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=0,8$ Па, $Q=12$ л/ч; 3-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q=20$ л/ч; 4-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q=30$ л/ч)



Рис.4. Анодные поляризационные кривые в растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaOH}$, pH 8 (1-сталь 08X18H10T; 2-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=0,8$ Па, $Q=12$ л/ч; 3-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q=20$ л/ч; 4-TiNC-покрытие $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q=30$ л/ч)

На рисунках 2-4 представлены АПК образцов 2-4 в 3% Na_2SO_4 , в растворах с pH 5 и pH 8. Стационарные потенциалы во всех случаях расположены в отрицательной области, причем анодное поведение исследованных образцов в сульфат-содержащих средах характеризуется склонностью к самопассивации. Минимальные токи анодного растворения характерны для образца с карбонитридтитановым покрытием, полученным при $P=1,0$ Па и скорости подачи газа 30 л/ч.

Заключение

Результаты исследований показали, что карбонитридтитановые покрытия увеличивают коррозионную стойкость стали 08X18H10T к электрохимической коррозии. Наиболее эффективным является ионноплазменное покрытие нанесенное в режиме $P(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=1,0$ Па, $Q(\text{N}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=30$ л/ч

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97176.

Библиографический список

1. Дмитриев В.Г., Толстая М.А. Коррозионные свойства покрытий из нитрида титана на конструкционных материалах // Защита металлов.-1990.-№1.-С.151-153.
2. Моляр А.Г., Петров Л.М. Многослойные коррозионностойкие ионноплазменные покрытия // Защита металлов.-1995.-№6.-С.123-125.
3. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006.-376с.

Структура пылевых (сажевых) структур из плазмы дугового разряда, осажденных на охлаждаемых стенках вакуумной камеры

Смоланов Н.А., Кяшкин В.М., Мишкин В.П., Неверов В.А.

Smolantov N.A., Kyashkin V.M., Mishkin V.P., Neverov V.A.

Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева,
430005 г. Саранск, ул.Большевистская,68
E-mail: smolantovna@yandex.ru.

As a part of plasma of the arc category there are electrons, ions and particles, including drop fraction. On these signs it can be carried to dust plasma. Results of element and granulometric composition of the black powders received from plasma of the arc category at dispersion of the titan, their magnetic properties are given.

Введение

Известно, что металлические капли, покидающие катод, интенсивно испаряются и превращаются в плазменные образования уже в непосредственной близости от поверхности катода [1,2]. При движении капли в потоке плазмы внутри нее может происходить конвективный массоперенос, капля испытывает давление потоков ионов и электронов, а в некоторых случаях возникает вращение капель и их разрушение (взрыв). Пылевые частицы можно разделить на 2 группы. Первая группа - (медленные) - удерживается газодинамической пробкой и оседает вблизи катода и на подложках в камере. Вторая - быстрые ионы и мелкие капли, образуемые в катодном пятне при эмиссии, создают из возбужденного состояния структуры различных размеров при быстром (адиабатическом режиме) охлаждении на стенках вакуумной камеры.

Интерес к изучению нитридов переходных металлов обусловлен участием их в процессах получения пленок на основе фаз внедрения как исходных элементов [3,4]. Изменение технологических параметров работы катодного узла - (потенциала подложки и тока фокусирующей катушки) приводит к закономерному изменению элементного и фазового состава пленок на подложке. Было высказано предположение, что наблюдаемые эффекты обусловлены в основном процессами, протекающими вблизи распыляемого катода.

Цель работы

Исследование морфологии, фазового, элементного состава мелкодисперсного порошка, осевшего на стенках вакуумной камеры при распылении титанового катода

дуговым методом в атмосфере реакционных газов.

Методика получения и исследования

Пылевидные частицы (рис.1,2) осаждались на стенках вакуумной камеры установки ННВ-6 в процессе ионно-плазменного нанесения многослойных пленочных покрытий на подложки (сталь 12Х18Н10Т).

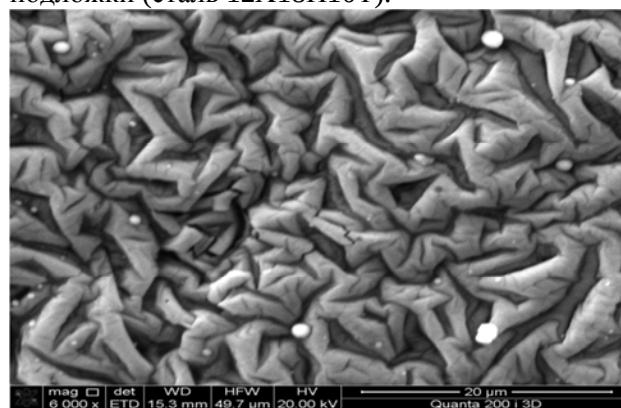


Рис.1. Морфология пленки из частиц, осажденных на скотч.

Технологические режимы осаждения: ток дуги – 75 А, потенциал смещения – -250 В, либо 0 В (анодом являлись стенки камеры). При разогреве и ионной очистке – 500-600 В. Материал катода – титановый сплав ВТ1-00. В качестве углеродсодержащей компоненты использовался ацетилен, подаваемый в область дугового разряда титановой плазмы в соотношении с азотом примерно 4:1. Давление смеси азота и ацетилена – 0,1 – 0,05 Па. Регулировка подачи газов в условиях динамического вакуума производилась датчиками РПГ-1/1 с обратной связью с вакуумметром. Это обеспечивало достаточно стабильное давление (в пределах 10^{-2} Па + -

15%) в камере в течение времени (20 мин.) всего процесса. При осаждении на скотч частицы создавали пленку с сильно развитой поверхностью, что подтверждает их фрактальную структуру (рис.1). В месте нарушения скотча микрочастицей вид поверхности пленки показан на рис.2.

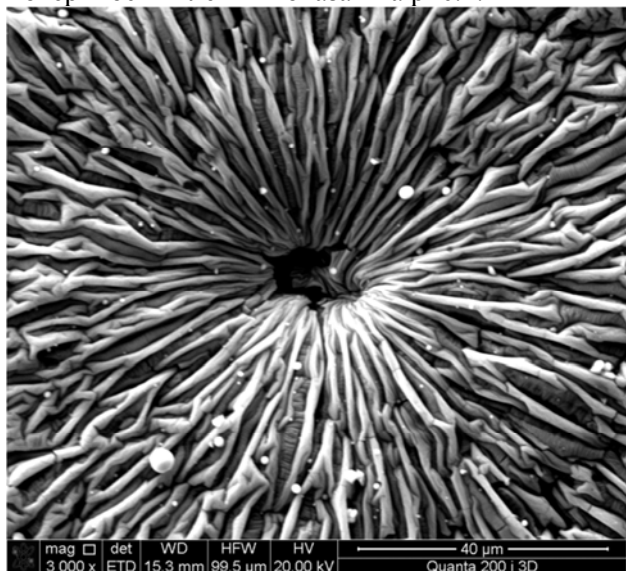


Рис.2. Морфология пленки из частиц, осажденных на скотч в месте удара капли

Пылевые частицы извлекали со стенок вакуумной камеры пылесосом и подвергали магнитной сепарации в поле с напряженностью до 1000 Э. После разделения на виброситах с диаметром ячеек 20, 60, 100, 140 и 180 мкм было получено и исследовано 5 групп порошков, осажденных на стенках вакуумной камеры из плазмы дугового разряда. Зависимость массовой доли пылевых частиц от их размеров после разделения на виброситах показана на рис.3.

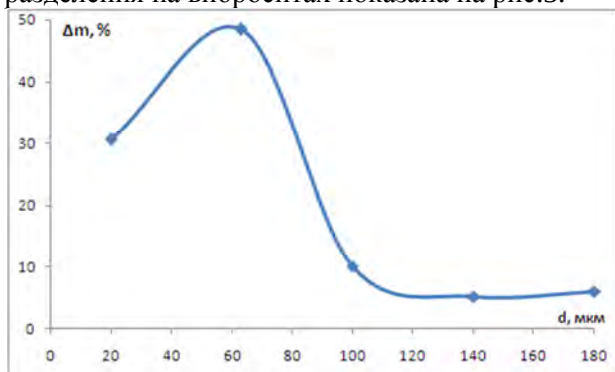


Рис.3. Зависимость массовой доли пылевых частиц от их размеров после разделения на виброситах.

Гранулометрия частиц производилась на анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-3101. Рентгенографические исследования атомно-кристаллической структуры и фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrian в медном фильтрованном излучении. Элементный анализ

осуществляли на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform`X 4200.

Результаты и обсуждение

Гранулометрия. Известно, что для частиц с малыми размерами характерны скачок свойств или их нелинейная зависимость при некотором размере. Проведенное сопоставление дисперсности частиц, полученных при различных режимах работы катодного узла (межэлектродного потенциала, тока фокусирующей катушки) показало неодинаковый характер их распределения.

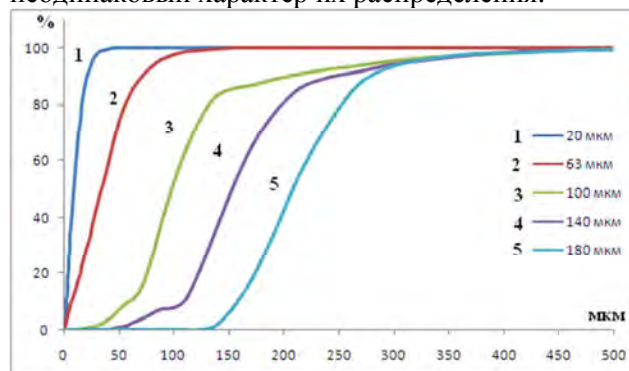


Рис.4. Зависимость нормированного числа частиц от диаметра

Вид распределения зависит от параметров процесса осаждения (рис.4).

Элементный анализ. Элементный анализ частиц различных фракций, проведенный различными методами, показал удовлетворительную корреляцию с зависимостью массовой доли пылевых частиц от размеров после разделения на виброситах.

Таблица 1. Элементный состав пылевых частиц

d, мкм	Ti	Fe	Cr
20	97.05	0.699	0.139
63	97.7	0.969	0.162
100	97.55	1.22	0.168
140	97.59	1.12	0.128
180	97.34	1.48	0.187

Известно [11], что внедрение атомов металлоидов (C, N, O) в решетку атомов переходных металлов приводит к образованию сильных химических связей между металлом и неметаллом, что существенно влияет на химические и физические свойства. В работе [12] приводится ряд химических аргументов в пользу представления о твердорастворной природе тугоплавких фаз внедрения, об определяющей роли в них состояния Ме–Ме-связей, формирующих металлический каркас решетки. Однако в ряде работе утверждается, что ответственными за их высокую твердость являются трехмерные решетки типа NaCl, но образованы они ковалентными связями.

Результаты рентгенографии. На рис.5-10 представлены результаты рентгенографических исследований микрочастиц на основе нитрида и карбонитрида титана различных фракций.

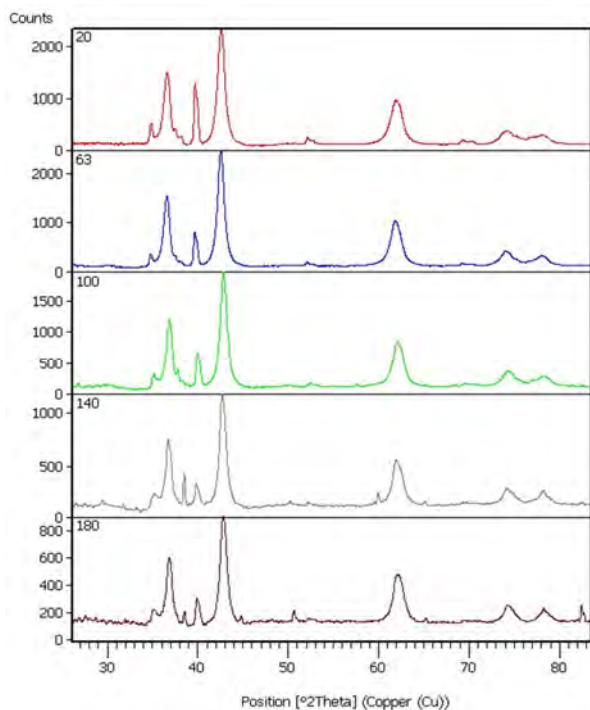


Рис.5. Участки рентгенограмм частиц на основе нитрида титана титана различных фракций.

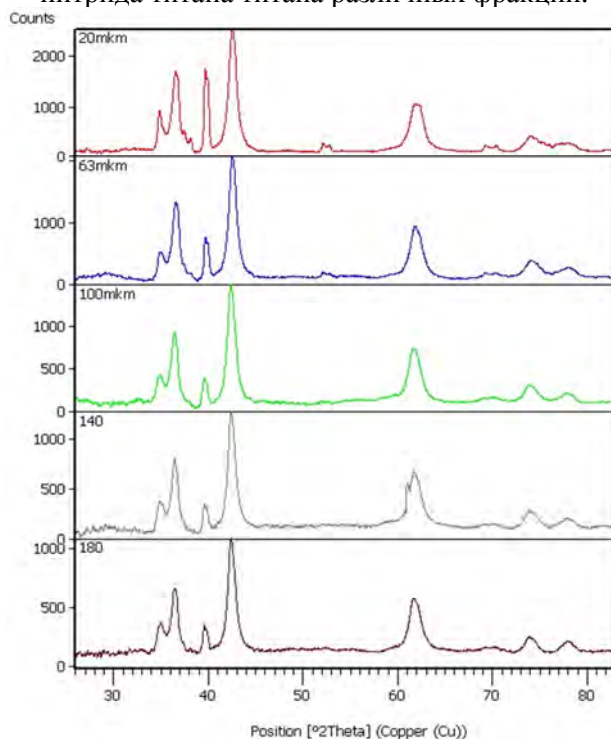


Рис.6. Участки рентгенограмм частиц на основе карбонитрида титана различных фракций.

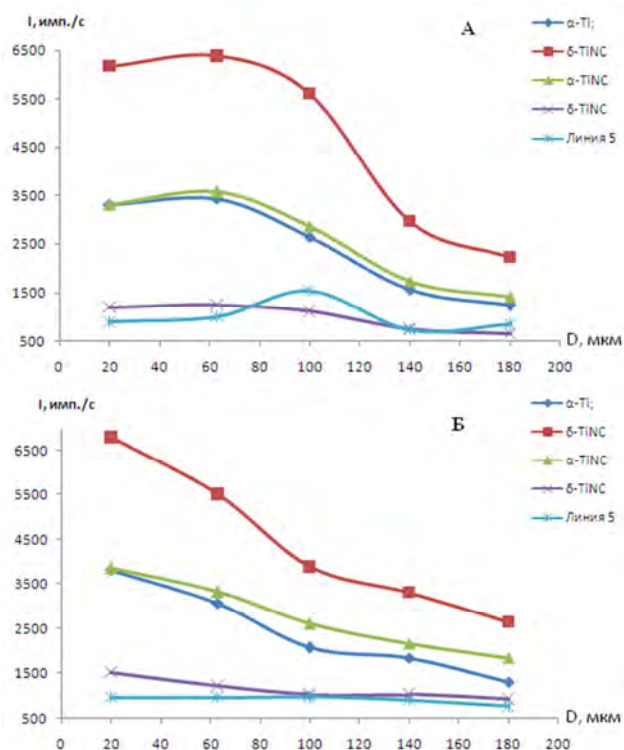


Рис.7. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов линий фаз нитрида титана (А) и карбонитрида титана (Б).

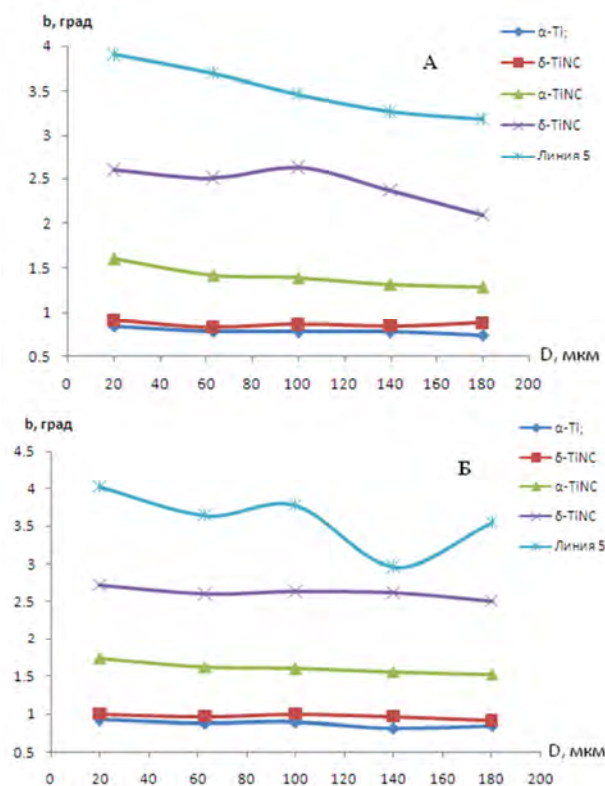


Рис.8. Зависимость полуширины дифракционных линий фаз нитрида титана (А) и карбонитрида титана (Б).

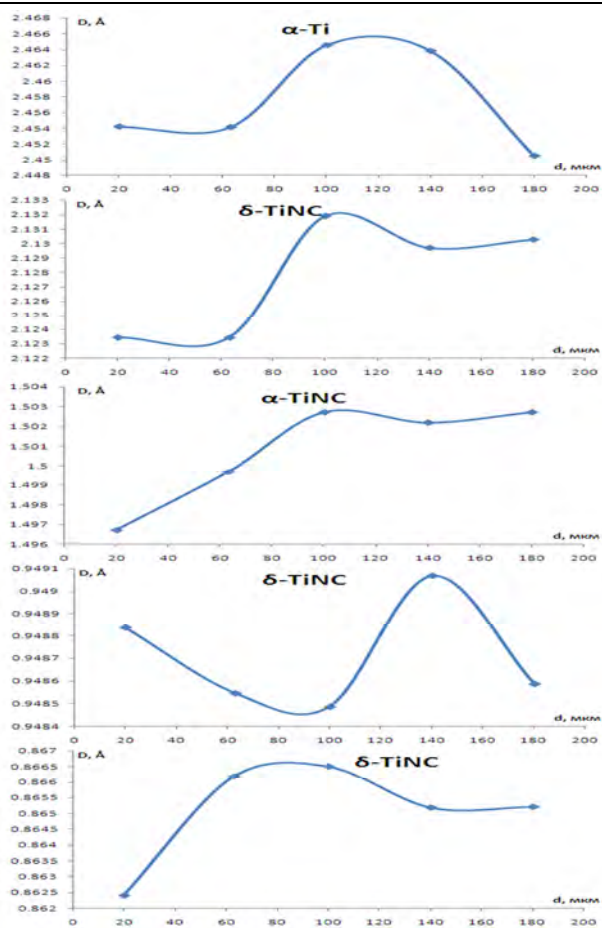


Рис.9. Поведение линий карбонитрида титана

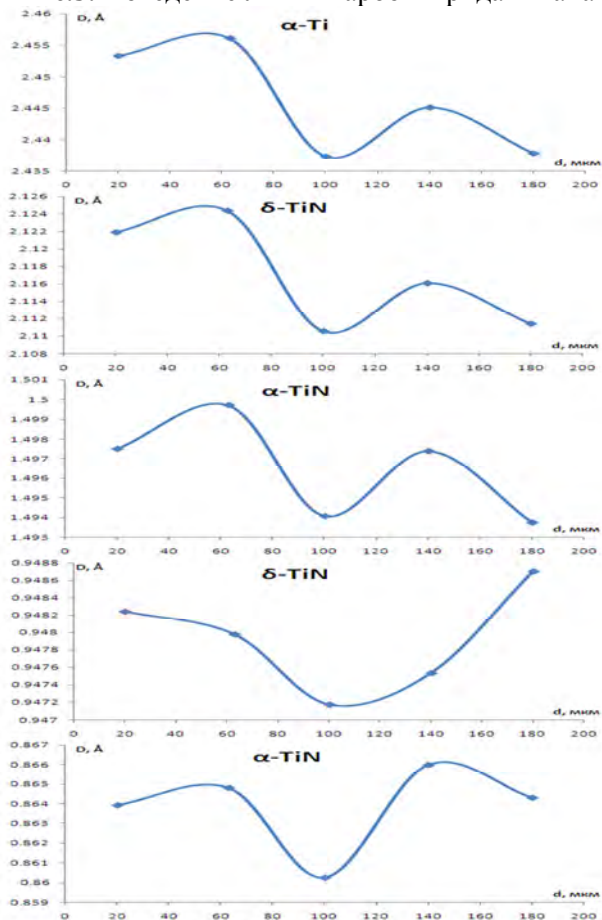


Рис.10. Поведение линий нитрида титана

В докладе будет дан подробный сравнительный анализ результатов гранулометрических, рентгенографических исследований микрочастиц на основе нитрида и карбонитрида титана, полученных при плазмохимическом синтезе.

Выводы

1. На основании проведенных исследований нами сделан вывод, что исследуемый мелкодисперсный порошок можно рассматривать как металлосодержащую структуру, в том числе и в виде эндофуллеренов. Структура имеет переменный элементный и многофазовый состав.

2. В конденсате сорбируются реакционные газы, образующие сложные, даже неизвестные углеводородные соединения, в том числе и с титаном. Зародышами структуры, вероятно, являются микрокапли Ti различных размеров, возникающие в катодном пятне и кристаллизующиеся затем на стенках вакуумной камеры в неравновесных условиях. В структуре порошка могут содержаться также элементы подложки, распыляемой в процессе ионной очистки.

3. Таким образом, рассматривая возможные кристаллические структуры фаз титана с ковалентно - металлическими связями (C,N,O,H), нужно учитывать условия и технологию синтеза соединений типа карбонитридов. Спектральная диагностика плазмы дугового разряда, проведенная нами при нанесение пленок Ti(C,N) на нержавеющую сталь и стекло показала [6], что повышение давления азота в камере приводит к появлению таких частиц. Аналогичные структуры из плазменной среды дугового разряда были обнаружены недавно в работе [4].

Библиографический список

1. Любимов Г.А., Раховский В.И., //УФН (1978) 125,С.665.
2. Месяц Г.А., Баренгольд С.А. //Письма в ЖЭТФ, том 75, вып. 6, С.306 – 308.
3. Жилиев В.А. //Материаловедение. 2012. №4. С.3.
4. Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. //Материаловедение. 2012. №3.
5. Смоланов Н.А., Панькин Н.А., Батин В.В., Павкин Е.П.// Прикладная физика, 2014, № 1.С.3.
6. Смоланов Н.А., Панькин Н.А., Четвертакова О.Ф. //V Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Сборник трудов. – Иваново: Ивановский гос. хим-технол. университет, 2008. С.526.

**Диэлектрические свойства пленок политетрафторэтилена,
модифицированных в разряде постоянного тока**
Dielectric properties of polytetrafluoroethylene films modified by DC discharge

Яблоков М.Ю., Шевченко В.Г., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.

Yablokov M.Yu., Shevchenko V.G., Gilman A.B., Kuznetsov A.A.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: yabl1@yandex.ru*

For the PTFE films modified by DC discharge at the anode and the cathode, the dielectric characteristics were studied as a function of frequency and temperature. It has been established that the permittivity increased slightly as a result of plasma treatment and weakly depended from the temperature. It was shown that the dependence of the conductivity from the frequency at 20°C has a slight difference for the initial and plasma treated films. At 80°C they approach, thus the distinction of critical indexes of conductivity becomes more noticeable.

Введение

ПТФЭ характеризуется уникальными химическими и физическими свойствами, не набухает и не растворяется в растворителях, стоек к окислителям, кислотам и щелочам. Полимер является одним из лучших диэлектриков, его диэлектрические свойства слабо зависят от частоты поля и сохраняются в широком интервале температур. Диэлектрическая проницаемость в интервале частот 60-10¹⁰ Гц составляет 1.9-2.2 и тангенс угла диэлектрических потерь – 0.0002-0.00025. Однако для ряда применений необходимо улучшение контактных свойств поверхности полимера при сохранении его диэлектрических характеристик, что является, несомненно, задачей большой практической важности.

Известно, что величины тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ') для ПТФЭ заметно возрастают в результате облучения γ -квантами и ускоренными электронами [1, 2]. Например, для пленок ПТФЭ толщиной 45 мкм было показано, что величина $\text{tg } \delta$ существенно зависит от дозы и мощности дозы γ -облучения, а также от температуры, при которой проводятся измерения, и может возрасть до 0.03 по сравнению с исходной величиной 5×10^{-4} . Установлено, что увеличение $\text{tg } \delta$ облученного ПТФЭ обусловлено образованием пероксидных макрорадикалов концевых и срединных типов в результате имеющих место процессов деструкции и окисления.

При анализе литературы не было найдено работ, посвященных изучению изменения

диэлектрических свойств ПТФЭ под воздействием низкотемпературной плазмы. Однако такие исследования проводились для некоторых полимеров, например полиимида Картон Н, фторированного полиариленоксида, парилена-С и сополимера дивинилсилоксана с бензоциклобутаном.

Воздействие ВЧ-разряда (13.56 МГц) и разряда постоянного тока на диэлектрические характеристики пленок “low-k” диэлектриков, используемых в микроэлектронике – фторсодержащего полиариленоксида и сополимера дивинилсилоксана с бензилциклобутаном, исследовано в [3]. Пленки толщиной 1 мкм обрабатывали в атмосфере аргона или кислорода в ВЧ-разряде (мощность 50–500 Вт) и в разряде постоянного тока (напряжение 180–675 В). Авторы изучали оптическую анизотропию пленок, поэтому их интересовало изменение ϵ' при оптической частоте ($\sim 10^{15}$ МГц). Было установлено, что значения ϵ' при этой частоте возрастали для обоих полимеров, но если для первого это увеличение составляло от 2.35 до 2.40, то для второго – от 2.55 до 2.9. После воздействия плазмы для обоих полимеров сильно возрастали токи утечки.

В связи с вышесказанным вопрос об изменении диэлектрических характеристик пленок ПТФЭ в результате обработки в плазме является, несомненно, актуальным, особенно при использовании в качестве диэлектрических элементов различных приборов и устройств.

Методики экспериментов

В работе использовали образцы пленки ПТФЭ толщиной 40 мкм (ГОСТ 24222–80, партия № 300878).

Методика модифицирования пленок в разряде постоянного тока подробно описана в [4]. Образцы помещали на аноде и катоде и обрабатывали в проточном режиме при давлении рабочего газа (воздух) 10–15 Па и токе разряда 50 мА в течение 60 с.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания (θ), которые определяли гониометрическим методом с помощью Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis V.1.90.0.14 (точность $\pm 1^\circ$) по двум рабочим жидкостям – воде (деионизованной) и глицерину. Работу адгезии (W_a), полную поверхностную энергию (γ), ее полярный (γ^p) и дисперсионный (γ^d) компоненты рассчитывали на основании полученных значений θ согласно методике [5].

Действительную и мнимую часть диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь пленок в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц и температур от 20 до 100 °C измеряли с помощью импеданс-анализатора Novocontrol Alpha-A и диэлектрической ячейки ZGS Alpha Active Sample Cell с позолоченными дисковыми электродами диаметром 20 мм. Для измерения диэлектрических характеристик полимерных пленок на поверхность наносили электропроводящий слой серебра. Толщина слоя составляла 50–70 нм, а величина поверхностного сопротивления, которую контролировали в процессе напыления, не превышала 5 Ом.

Результаты и их обсуждение

При модифицировании поверхности пленки ПТФЭ в разряде постоянного тока изменяются ее контактные свойства. Величина θ по воде уменьшалась от 120° до 33 и 49° после обработки на аноде и катоде, соответственно. Заметно возрастала величина работы адгезии и полной поверхностной энергии. Значения полярного компонента поверхностной энергии увеличивались от 0.03 до 42.0 мДж/м² (на аноде) и 29.3 мДж/м² (на катоде). Изначально гидрофобная поверхность приобретала свойство гидрофильности.

На рис. 1 представлено изменение диэлектрической проницаемости (ϵ') пленки ПТФЭ при обработке в разряде постоянного тока на аноде и катоде в зависимости от температуры (20 °C и 100 °C) при частоте 100 Гц. Видно, что

величина ϵ' несколько возрастает в результате воздействия плазмы и слабо зависит от температуры.

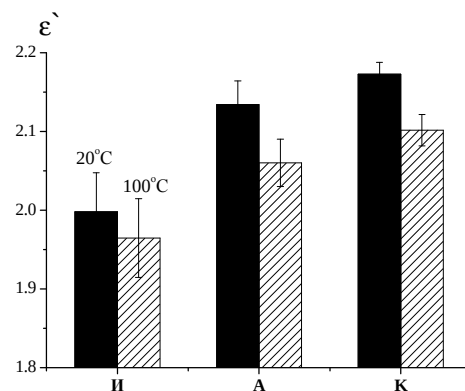


Рис.1. Диэлектрическая проницаемость при 20 и 100 °C (частота $f=100$ Гц) для исходной (И) и обработанной на аноде (А) и катоде (К) пленки ПТФЭ.

Ранее нами было установлено, что толщина модифицированного слоя пленки ПТФЭ в указанных условиях составляет $d_m \approx 40$ –50 нм [6]. Методом РФЭС было показано, что содержание кислорода в таком слое для пленки, обработанной на аноде, составляет ~11% [6]. Было также установлено, что в пленке возникают электреты состояния [4]. По-видимому, рост диэлектрической проницаемости модифицированной в плазме пленки обусловлен появлением диполей, образованных кислородсодержащими группами с дипольным моментом $p=4D$ [7]. Оценка диэлектрической проницаемости модифицированного слоя (ϵ_m) в соответствии с формулой Ланжевена-Дебая дает значение $\epsilon_m=12$.

Для оценки диэлектрической проницаемости всей полимерной пленки было использовано выражение, полученное для суммарной емкости двух плоских конденсаторов, соединенных последовательно:

$$\epsilon_f = \epsilon_t / [1 + (\epsilon_t / \epsilon_m - 1)d_m/d_f]$$

полагая, что модифицированный слой существенно меньше толщины пленки – $d_t \approx d_f$. Из этого выражения следует, что при малой величине отношения толщины модифицированного слоя к толщине пленки d_m/d_f изменение диэлектрических свойств модифицированного слоя не может оказать влияния на диэлектрические характеристики пленки в целом, если считать, что изменение диэлектрических свойств пленки связано только с образованием под действием плазмы полярных групп в модифицированном слое. В нашем случае $d_m/d_f = 10^{-3}$, и относительное увеличение

диэлектрической проницаемости составляет $\leq 0.1\%$. Аналогичные расчеты, проведенные для полимерных покрытий толщиной ~ 1 мкм, обработанных в кислородной плазме ВЧ-разряда, дают величину $\sim 4\%$, что близко к полученному в работе [3]. Следует заметить, что изменения диэлектрической проницаемости полимерных пленок в результате воздействия плазмы могут быть связаны не только с образованием кислородсодержащих групп в поверхностном слое, но и с возникновением зарядовых состояний, локализованных в полимере на различного рода структурных дефектах [8].

На рис. 2 представлена зависимость электропроводности (σ) от частоты при 20°C (а) и 80°C (б) для исходной и обработанной на аноде и катоде пленки. Видно, что при 20°C эти зависимости несколько различаются, но при 80°C они практически идентичны, возможно, из-за большей подвижности зарядовых состояний, возникающих в пленках, модифицированных в плазме [8, 9].

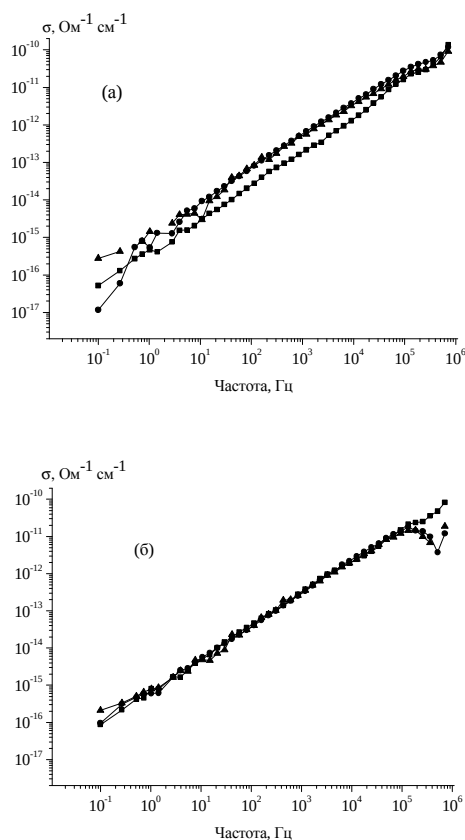


Рис. 2. Зависимость электропроводности (σ) от частоты при 20°C (а) и 80°C (б) для исходной (■) и обработанной на аноде (●) и катоде (▲) пленки ПТФЭ.

Зависимость электропроводности (σ) от частоты для прыжковой проводимости в

неупорядоченных системах описывается уравнением:

$$s = Af^s,$$

где A – коэффициент, характеризующий проводимость при нулевой частоте, f – частота, s – показатель степени (критический индекс), характеризующий распределение дефектов, обеспечивающих прыжковый механизм проводимости в материале.

На рис. 3 представлено изменение критического индекса s для исходной и обработанной на аноде и катоде пленки ПТФЭ.

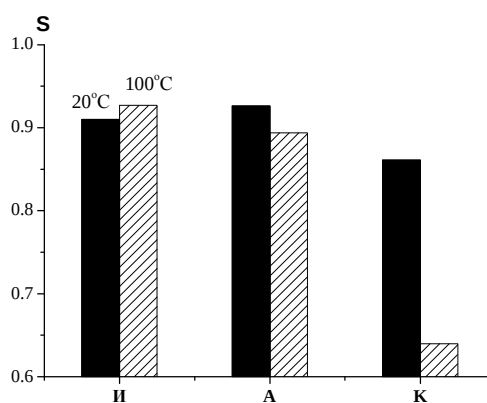


Рис. 3. Критический индекс s при 20 и 100 °C для исходной (И) и обработанной на аноде (А) и катоде (К) пленки ПТФЭ.

Видно, что его величина слабо зависит от температуры для исходной пленки и пленки, обработанной на аноде, т.е. в этих пленках число дефектов и среднее расстояние между ними, вероятно, практически не изменяется, как не меняется и число носителей и/или их подвижность. Для пленки, модифицированной на катоде, величина критического индекса заметно снижается при нагреве. По-видимому, это может быть связано с размораживанием подвижности инжектированных в пленку зарядов при нагревании и разрушением электретоного состояния, образующегося в пленке при обработке в тлеющем разряде постоянного тока [9]. Такое поведение обусловлено, вероятно, тем, что изменения происходят в тонком поверхностном слое, влияние которого на диэлектрические свойства всей пленки невелико.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что модифицирование полимерных пленок в разряде постоянного тока незначительно влияет на их диэлектрические характеристики, при этом поверхностные контактные свойства пленок претерпевают существенные изменения.

Библиографический список

1. Матвеев В.К., Нойфех А.И., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. // *Химия высоких энергий*. **1992**. Т. 26. С. 130.
2. Матвеев В.К., Смирнова Н.А., Милинчук В.К. // *Высокомолек. Соед.*. **1993**. Т. 35. С. 297.
3. Trabzon L., Awadelkarim O.O. // *Microelectronic Eng.* **2003**. V. 65. p. 463.
4. Richkov D., Yablokov M., Richkov A. // *Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proc.* **2012**. V. A 107. p. 589.
5. Wu S. *Polymer Interfaces and Adhesion*. N.Y.: Marcel Dekker, **1982**.
6. Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. **2013**. Т. 47. С. 76.
7. Richkov D., Yablokov M., Richkov A. // *Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proc.* **2012**. V. A 107. p. 589.
8. Рычков А.А., Бойцов В.Г. *Электретный эффект в структурах полимер-металл*. С-Пб.: Изд. РГПУ им. А.И. Герцена, **2000**.
9. Рычков А.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.Е., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. **2010**. Т. 44. С. 375.

Определение толщины модифицированного слоя пленки ПТФЭ, обработанной в тлеющем разряде

Determination of Modified-Layer Thickness of PTFE Film Treated by Glow Discharge

Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.

Yablokov M.Yu., Sokolov I.V., Malinovskaya O.S., Gilman A.B., Kuznetsov A.A.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

E-mail: yabl1@yandex.ru

Experimental determination of plasma-modified layer thickness of PTFE films was carried out. PTFE films were treated by direct current glow discharge at the anode. The modified layer thickness was determined on the basis of combination of methods of X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. It was established that the modified layer thickness is about 40-50 nm.

Введение

Воздействие низкотемпературной плазмы на полимерные пленки является эффективным методом, приводящим к улучшению их адгезионных и контактных свойств [1, 2]. Принято считать, что в процессе модифицирования изменениям подвергается тонкий приповерхностный слой, толщина которого по разным оценкам составляет от 10 нм до 1 мкм, в то время, как основная масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства. Вопрос о глубине обработанного в плазме слоя имеет большое теоретическое и экспериментальное значение. В литературе имеются лишь косвенные оценки толщины слоя, основанные на некоторых приближениях и относящиеся к разным условиям обработки, что не позволяет провести сравнение и анализ данных.

Целью настоящей работы является прямое экспериментальное измерение толщины модифицированного слоя пленки ПТФЭ, обработанной в тлеющем разряде постоянного тока.

Методики экспериментов

В работе использованы образцы пленки ПТФЭ толщиной 40 мкм (ГОСТ 24222-80, партия № 300878).

Методика модифицирования пленок в разряде постоянного тока подробно описана нами в [3]. Образцы помещали на аноде и обрабатывали в тлеющем разряде постоянного тока в плазме воздуха при давлении ~10 Па и токе разряда 50 мА в течение 60 с.

Толщину модифицированного слоя определяли, используя комбинацию методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4].

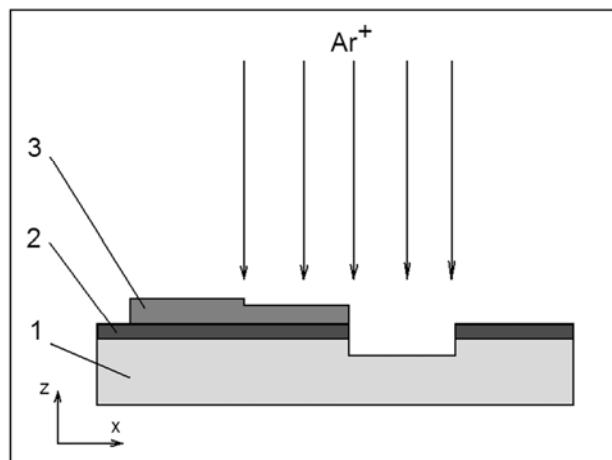


Рис.1. Схема методики определения толщины модифицированного в тлеющем разряде постоянного тока слоя полимерной пленки: 1– пленка, 2– модифицированный слой, 3 – маска

Непосредственно в РФЭС-спектрометре проводили ионное травление ионами аргона пленки ПТФЭ, обработанной в плазме тлеющего разряда постоянного тока. В ходе травления периодически регистрировали РФЭС-спектры. В результате были получены зависимости атомных концентраций элементов от времени травления. Для определения скорости травления пленки ионное травление осуществляли в том же режиме, но с наложением маски из свежего

скола кремния, закрывающей половину области травления образца.

В работе были использованы рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI Quantera с аргонной пушкой с энергией 2 кэВ для травления и атомно-силовой микроскоп Veeco Dimension V. Для получения изображений АСМ применяли кремниевые зонды с диаметром острия ~ 18 нм. Площадь сбора информации при получении РФЭС-спектров составляла 100×100 мкм, площадь ионного травления – 2×2 мм.

С помощью метода АСМ определяли глубину кратера, образовавшегося при ионном травлении. Сканирование полимерной пленки при этом проводили в области края кратера со стороны участка пленки, где была установлена маска. Полученное значение глубины кратера, определяемое по профилю $z(x)$ при заданном времени травления, позволило определить скорость травления. На основании величины скорости травления проводили пересчет зависимости атомной концентрации кислорода в пленке от времени травления в зависимость атомной концентрации кислорода от глубины кратера.

Результаты и их обсуждение

Обработка пленок ПТФЭ в тлеющем разряде постоянного тока позволяет достичь наиболее низких значений краевого угла смачивания по воде – $\sim 30^\circ$. Методом РФЭС нами было показано, что в результате такого воздействия происходят значительные изменения химической структуры поверхности пленок – образуются кислородсодержащие группы различного строения ($C=O$, $C-O-$, $C(O)-F-$ и т.п.), тогда как исходная пленка кислорода не содержит [5]. Количество кислорода в модифицированном слое для пленки, обработанной на аноде, составляет $\sim 10\%$.

Из анализа профилей АСМ получено, что средняя разница высот между областью травления и поверхностью составляет 220 ± 70 нм. При этом средняя скорость травления ПТФЭ равна 15 ± 5 нм/мин (время травления 15 мин). Видно, что основное падение концентрации кислорода происходит в слое полимера толщиной до 15 нм, а при глубине травления 40–50 нм сигнал от линии кислорода O_{1s} приближается к уровню фона. Именно эту величину 40–50 нм можно считать толщиной модифицированного слоя пленки ПТФЭ, обработанной в разряде постоянного тока.

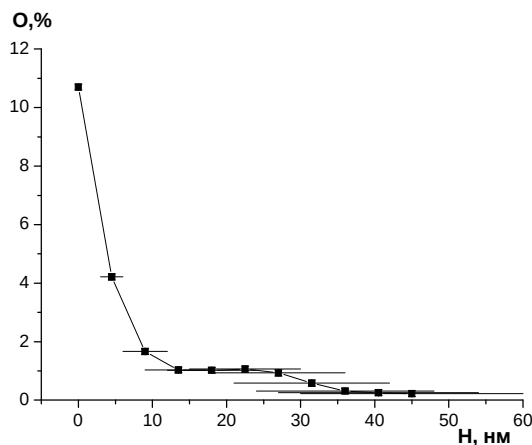


Рис. 2. Зависимость атомной концентрации кислорода (O ат. %) в пленке ПТФЭ, обработанной в разряде постоянного тока на аноде, от глубины травления (H)

Форма зависимости атомной концентрации атомов кислорода от глубины определяется рядом факторов, в частности, шероховатостью поверхности, радиальной неоднородностью ионного пучка, а также радиусом закругления острия зонда кантилевера.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что модифицирование полимеров в низкотемпературной плазме приводит к появлению на поверхности химически измененного слоя, толщина которого относится к наноразмерному диапазону.

Библиографический список

1. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV* / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. **2000**. С. 393.
2. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. *Вакуумно-плазменное и пламенно-растворное модифицирование полимерных материалов*. М.: Наука. **2004**.
3. Richkov D., Yablokov M., Richkov A. // *Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proc.* **2012**. V. A 107. p. 589.
4. Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. **2013**. Т. 47. № 1. С. 76.
5. Пискарев М. С., Батушвили М. Р., Гильман А. Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. **2012**. Т. 46. № 1. С. 70.

Проблемы и перспективы освоения сверхзвукового плазменного напыления композиционных материалов

Кирнос И.В., Чусов С.А., Гельчинский Б.Р., Ильиных С.А., Чачин А.И.

Kirnos I.V., Chusov S.A., Gelchinski B.R., Ilinykh S.A., Chachin A.I.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлургии

Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН),

620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101

E-mail: tf-plazma@mail.ru

Experimental determination of plasma-modified layer thickness of PTFE films was carried out. PTFE films were treated by direct current glow discharge at the anode. The modified layer thickness was determined on the basis of combination of methods of X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. It was established that the modified layer thickness is about 40-50 nm.

Высокоскоростные методы плазменного напыления отличаются от традиционных плазменных и газопламенных методов существенно более высокой скоростью разгона напыляемого материала (до 1500 м/с), а также применением в качестве плазмообразующей газовой фазы, состоящей из смеси топлива и окислителя (вместо инертных газов). Принципиальное изменение электрических параметров генератора плазмы в сторону существенного повышения напряжения (~ в 5 раз) и снижение уровня тока, позволило радикально повысить показатели адгезии покрытий, плотности, механических и антикоррозионных свойств.

Дальнейшее развитие этой важнейшей проблемы потребовало создать новый специальный плазменный стенд, оборудованный компьютеризированной системой, позволяющей организовать системный мониторинг физико-химических параметров плазменной струи, необходимый уровень доставки порошкового материала в эту струю, регулируемого охлаждения нанесённого покрытия, точного и быстрого позиционирования плазменных комплексов относительно подложки.

Особое внимание уделено операциям подготовки поверхности изделий для напыления, включающие сушку, обезжиривание и абразивно-струйную обработку, вызывающим немалые трудности при создании автоматизированных промышленных плазменных линий. На экспериментальном стенде разработан метод подготовки поверхности, включающий обработку этой поверхности плазменной струей с управляемым кислородным потенциалом и с последующим

восстановлением полученной оксидной плёнки этой же струей, но с более низким кислородным потенциалом.

В связи с этим плазматрон оснащён анодом, разделённым на два функциональных элемента: верхний анод, ответственный за оптимальное взаимодействие газовой среды, поступающей из межэлектродной вставки, с дугой плазматрона; и нижний анод, отвечающий за приём в сверхзвуковую струю порошка, за его ускорение до уровня более 800 м/с, а также за твёрдофазную его гомогенизацию в струе. Сформированный таким образом осесимметрично ограждённый канал позволяет реализовать управление кислородным потенциалом газоплазменной струи, обеспечивающей в этом случае дозированное окисление стальной подложки с генерированием на её поверхности окислов железа желаемого фазового состава.

Последующая обработка этой поверхности газоплазменной струей с низким кислородным потенциалом вызывает восстановление сформированной ранее окисной плёнки, её физико-химическое активирование и появление в этом пространстве микропористости, т.е. создаются благоприятные условия для напыления этой поверхности с высокой адгезией. Для варианта напыления алюмосодержащими порошками разработан упрощённый метод, заключающийся в прогреве поверхности подложки ограждённой плазменной струей, создаваемой смесью воздуха с метаном при их соотношении 9:1 ($\alpha = 0,95 \div 0,90$ – бескислородные продукты сгорания).

Последующее напыление порошком алюминия или алюмоцинка (с содержанием Al от

16 до 50 масс.%) с использованием в качестве транспортирующего газа также бескислородного экзогаса показало, что в корне напыленного слоя на месте ранее окисленной зоны формируется покрытие толщиной $1\div 2$ мкм, предварительно идентифицированное как шпинель $Al_2Fe_2O_4$, дальше от поверхности зафиксирована газоплотная зона (квазиаморфный слой толщиной $20\div 30$ мкм), над ней располагается пористый металлический слой, обладающий в свежем варианте высокой склонностью к адгезии, в том числе к неметаллическим материалам.

Для выполнения описанных операций используется оригинальная газоаналитическая система «Потенциал-М.Н», выполненная с использованием твёрдоэлектродного датчика кислородного потенциала, способная оперативно отслеживать в широких пределах соотношение «топливо/окислитель» в продуктах сгорания. На этой основе разработан ряд плазмотронов для сверхзвукового ($2\div 3$ М) и гиперзвукового ($6\div 8$ М) напыления.

В результате выполненных стендовых работ появилась возможность создания компактных автоматизированных линий, предназначенных для напыления антикоррозионной защиты стального сортамента композиционными металлическими (Al-Zn, Al-Ni, Al-Ni-Cr) и органическими материалами. Проведены эксперименты по напылению оксидных материалов, прежде всего Al_2O_3 и ZrO_2 , на сплошные и пористые металлические поверхности.

Установлено, что в сверхзвуковой газоплазменной струе (при её оптимальных параметрах) частицы оксида алюминия не успевают прогреваться до оптимальных температур, при использовании термоактивированного оксида (существенно пористого) получено плотное покрытие толщиной $30\div 70$ мкм с высокой адгезией. Особенностью этого режима являются низкие токовые нагрузки на плазмотрон: ток $I = 100$ А, рабочие напряжения при добавке метана в количестве $5\div 10\%$ - $460\div 480$ В.

Выполненные исследования позволяют создать проект и прототип — высокоэффективного металлургического оборудования, в котором используются процессы горения или деструкции топлива. Стенки такого реактора защищаются газоплотным плазменным напылением металлокерамического композита, представляющего собою надёжный барьер, препятствующий углеродным и кислородным атакам со стороны высокотемпературной газовой среды. На этот барьер напыляется пористый

металлокерамический композит, пропитываемый в дальнейшем каталитической или ингибиторной специей. В результате увеличивается рабочий ресурс реактора и упорядочиваются процессы использования топлива. Эта технология применялась нами при разработке эндогенератора ЭГС-60, обеспечивающего технологическим газом печные агрегаты химико-термической обработки стальных деталей.

Дальнейшие исследования направлены на разработку напыления композитных металлических и керамических тонких барьеров, отличающихся высокими жаростойкостью и коррозионностойкостью, в т.ч. в существенно кислотных средах, износостойкостью, в том числе в активных газовых средах, а также барьеров, обеспечивающих высокие эксплуатационные показатели специальных устройств, например, в электрохимических преобразователях (датчики, генераторы технологических газов, топливные элементы), в имплантируемых конструкциях.

Влияние плазменной модификации на адгезионную способность арамидных волокон

Influence of plasma modification on adhesive ability of aramide fibers

Сергеева Е.А., Костина К.Д.

Sergeeva E.A., Kostina K.D.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
450015 Казань, ул. К. Маркса, 68
E-mail: karikostina@mail.ru*

Plasma influence on adhesion of aramide materials to an epoxy matrix is investigated. It is shown that durability of compound of aramide fibers with an epoxy matrix increases to 1,4 times depending on fiber brand.

Введение

Применение арамидных волокон в качестве армирующего наполнителя КМ обуславливает необходимость модификации их адгезионной способности к полимерным связующим. При этом важность приобретает хорошее смачивание волокна смолой и увеличение его прочности связи с полимерной матрицей. Полагаясь на адсорбционную теорию адгезии, считаем, что изменение физических свойств арамидных волокон будет способствовать изменению их адгезионной способности к эпоксидным

матрицам. Ранее установлено влияние плазмы на поверхностные и адгезионные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена [1-4].

Результаты и их обсуждение

Оценивали смачиваемость волокон эпоксидной смолой до и после их обработки неравновесной низкотемпературной плазмой в оптимальных режимах. Влияние плазменной модификации на смачиваемость волокна эпоксидной смолой представлены в таблице 1.

Таблица 1. Смачиваемость арамидных волокон эпоксидной смолой до и после обработки в плазме (рабочий газ – аргон, $P=26,6$ Па, $G=0,04$ г/с, $\tau=180$ с)

Марка волокна	Мощность , кВт	Смачиваемость волокна смолой		
		До модификации, мм	После модификации	
			мм	%*
Русар-С	2,0	5,4	7,0	129,6
Русар-НТ	1,8	3,5	5,0	142,8
Кевлар	1,1	6,0	8,3	138,3

* - среднее значение смачиваемости волокна смолой в процентном соотношении к смачиваемости необработанного волокна.

Обработка арамидных волокон марки Русар-С плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления в режиме $W_p=2,0$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с, плазмообразующий газ аргон, приводит к повышению смачиваемости волокон эпоксидной смолой в 1,3 раза. Обработка арамидных волокон марки Русар-НТ плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления в режиме $W_p=1,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с, плазмообразующий газ аргон, приводит к повышению смачиваемости волокон эпоксидной

смолой в 1,4 раза. Обработка волокон марки Кевлар плазмой ВЧЕ разряда пониженного давления в режиме $W_p=1,1$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с, плазмообразующий газ аргон, позволяет увеличить смачиваемость волокна эпоксидной смолой в 1,4 раза.

Далее исследовалась физико-химическая связь арамидных волокон с матрицей. Как основной критерий качества связи компонентов элементарной ячейки КМ рассматривалась сила разрушения связи армирующего волокна с

эпоксидной матрицей. Значение силы разрушения определялось количеством необходимой силы для выдергивания волокна из отвержденной матрицы при постоянной глубине заделки. Эксперименты проводили с необработанными и обработанными образцами. Пропитка матрицей проводилась в воздушной среде. Испытания проводились на разрывной испытательной машине РМ-50.

Прочность соединения волокон с матрицей образца микрокомпозита определяли методом wet-pull-out, разработанным КНИТУ совместно с ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова (рисунок 1).

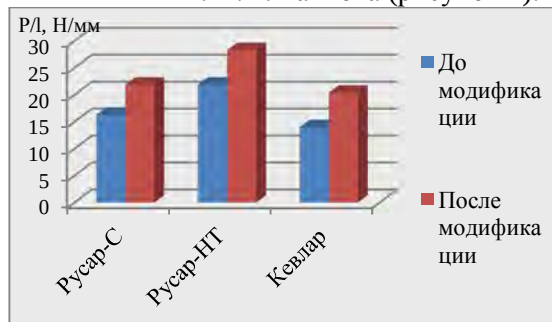


Рисунок 1 – Влияние плазменной модификации на нормированную величину разрушающей нагрузки матрицы микрокомпозита P/L .

Активация волокна плазмой увеличивает нормированную величину разрушающей нагрузки матрицы микрокомпозита для марки Русар-С в 1,3 раза, для марки Русар-НТ в 1,2 раза, для марки Кевлар в 1,4 раза.

Кривые разрушения образца микрокомпозита на основе арамидных волокон до и после плазменной модификации представлены на рисунках 2-4.

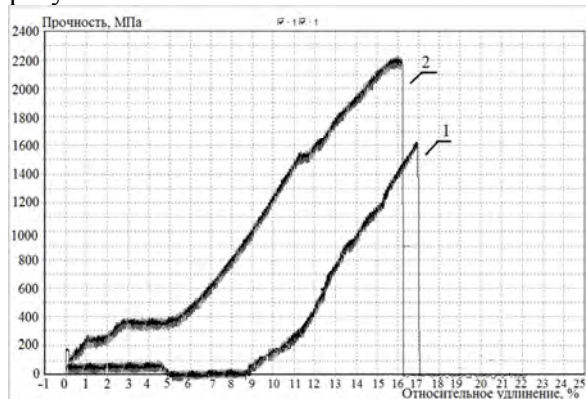


Рисунок 2 – Прочность соединения арамидного волокна Русар-С с эпоксидной матрицей: 1 - без плазменной модификации; 2 - модифицированный образец ($W_p=2,0$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с);

Из рисунков 2-4 видно, что в результате плазменной обработки в среде аргона прочность связи арамидных волокон с эпоксидной матрицей повышается для волокна марки Русар-

С в 1,3 раза, для волокна марки Русар-НТ в 1,2 раза, и в 1,4 раза для волокна марки Кевлар.

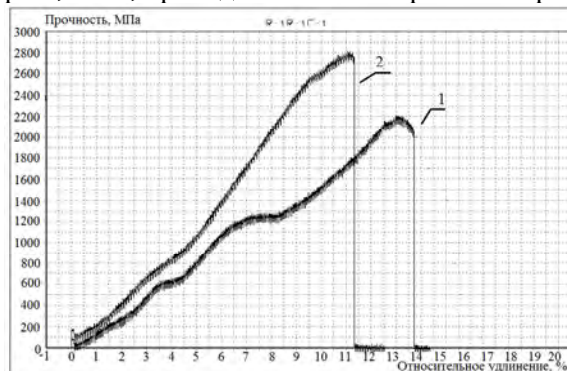


Рисунок 3 – Прочность соединения арамидного волокна Русар-НТ с эпоксидной матрицей: 1 - без плазменной модификации; 2 - модифицированный образец ($W_p=1,8$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с).

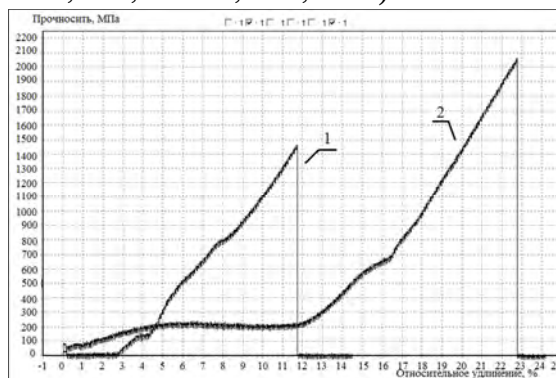


Рисунок 4 – Прочность соединения арамидного волокна Кевлар с эпоксидной матрицей: 1 - без плазменной модификации; 2 - модифицированный образец ($W_p=1,1$ кВт, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с).

При создании армированных КМ перспективным является применение трикотажных полотен, так как по сравнению с традиционными тканями и неткаными армирующими материалами, они обладают большей гибкостью, растяжимостью, эластичностью, что позволяет изготавливать из них арамидопластики сложной формы, обладающие высокой сопротивляемостью к ударным нагрузкам. В связи с этим проведено исследование физико-механических свойств КМ на основе арамидных волокон, тканей и трикотажа до и после плазменной модификации. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Испытания на прочность показали повышение свойств КМ после плазменной активации арамидных волокнистых материалов, что так же свидетельствует об улучшении межфазного взаимодействия компонентов КМ.

Таблица 2. Сравнение физико-механических характеристик эпоксидных органопластиков, армированных исходными и активированными плазмой арамидными волокнистыми материалами на основе волокна Русар-С

Характеристики КМ на основе	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при межслойном сдвиге, МПа
Исходных волокон/тканей/трикотажа	1200/700/900	450/430/470	40,2/35,5/42,9
Модифицированных волокон/тканей/трикотажа	1400/1100/1500	565/560/650	50,7/49,8/58,0

После плазменной обработки арамидного трикотажа прочность КМ при растяжении увеличилась в 1,6 раза, прочность при изгибе повысилась в 1,4 раза, а прочность при сдвиге возросла в 1,35 раза.

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что использование плазмоактивированного арамидного трикотажа в качестве армирующего наполнителя КМ имеет преимущество перед традиционными армирующими материалами за счет специфических свойств трикотажного полотна и улучшения адгезионного взаимодействия.

Библиографический список

1. Сергеева Е.А., Абдуллин И.Ш. // *Дизайн. Материалы. Технология*, **2009**. № 2. С. 11-15.
2. Сергеева Е.А., Абдуллин И.Ш., Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Мекешкина-Абдуллина Е.И. // *Вестник Казанского технологического университета*, **2009**. № 1. С. 27-32.
3. Сергеева Е.А., Илюшина С.В. // *Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности*, **2011**. Т. 12. № 2. С. 14-16.
4. Sergeeva E.A. // *Fibre Chemistry*, **2010**. Т. 42. № 3. С. 152-156.

Плазмохимическая обработка кремнийорганическими соединениями кожевенного материала из овчины

Plasmachemical processing organosilicon compounds of leather material of sheepskin

Кулевцов Г.Н., Чижевский А.А., Шатаева Д.Р.

Kulevtsov G.N., Chigevskii A.A., Shataeva D.R.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015 Казань, ул. К.Маркса, 68

E-mail: dinysik-86@mail.ru

The influence of plasma chemical processing of semi-finished leather sheepskin.
Semi-finished leather treated with a solution of silane at a concentration of 2 g / l

Введение

Традиционные технологии получения кожевенного полуфабриката, не позволяют достигнуть комплексного улучшения характеристик последнего, так как достижение одних заданных свойств сопровождается ухудшением других.

В последнее время большую актуальность приобретают электрофизические методы обработки натуральных высокомолекулярных материалов, среди которых перспективным является способ обработки потоком высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления, воздействие которого определяется технологическими параметрами плазмы. При этом необходимо учитывать химическую природу и строение обрабатываемого материала.

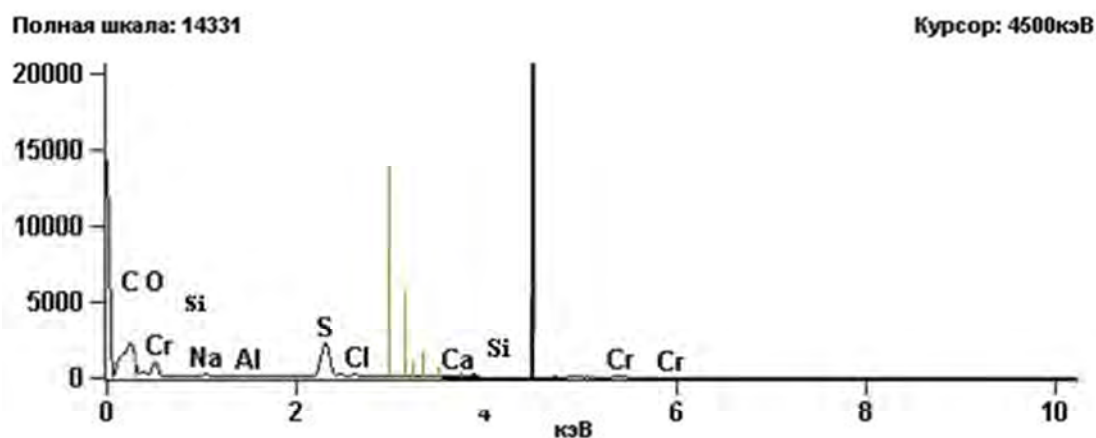
Результаты и их обсуждение

Основной задачей работы являлось исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы (ННП) на кожевенный полуфабрикат из шкур овчины, обработанный раствором силана марки А-187, на химический состав кожи.

Проведенный элементный анализ образцов кожевенного полуфабриката подтвердил присутствие в опытном образце кремния в количестве 4,9 %. Энергодисперсионные спектры приведены на рисунках 1 и 2

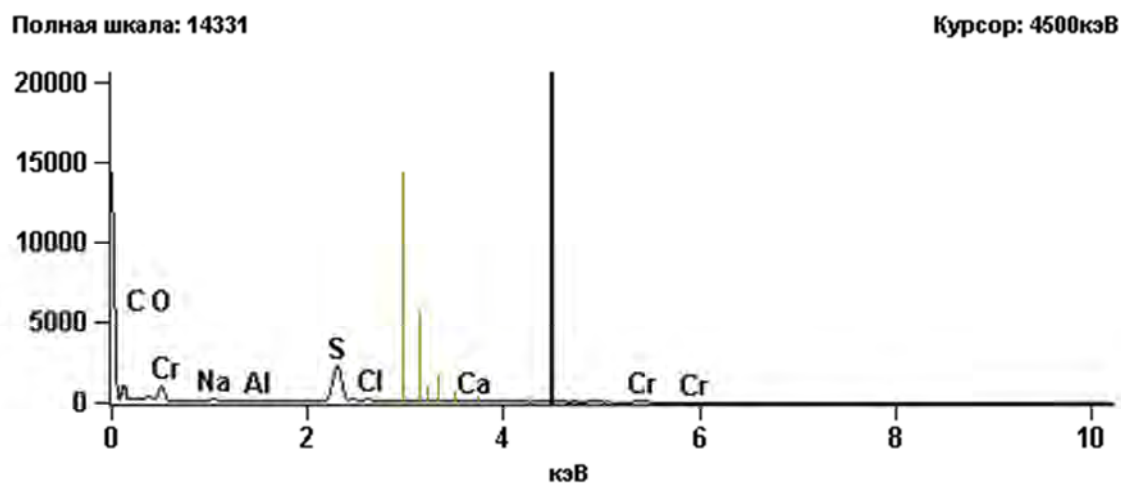
По данным элементного анализа можно сделать вывод, что отдельные элементы коллагена четко структурируются. Соотношение количества атомов кремния на коллагеновую цепь 1:2. Наличие активной функциональных

групп в молекуле силана и среднюю длину цепи порядка 100 ангстрем позволяет предположить, что идет взаимодействие гидролизованых ОН-групп кремния с гидроксо-группами коллагена с образованием эфирной связи (конденсация) и взаимодействия эпоксидной группы с раскрытием цикла и образования эфирспиртовой группы другой коллагеновой спирали. Указанное выше соотношение атомов кремния к основному элементному составу коллагена показывает не единичность такого взаимодействия, а образование структурированной цепочки за счет спейсерного соединения силана марки А-187. Взаимодействие гидроксо-групп силана с молекулами коллагена подтверждаются инфракрасными спектрами, полосы поглощения SiOC средней интенсивности. В процессе обработки плазмой (режим $U_a=3\text{кВ}$, $I_a=0,45\text{А}$, $t=6\text{ мин}$, $P=30\text{ Па}$; $G=0,04\text{г/с}$, $f=13,56\text{МГц}$) происходит плазмохимический процесс активации эпоксидной группы, а также ориентирование коллагеновых цепочек с возможностью химического взаимодействия. Дополнительно предполагается в механизме внутримолекулярной сшивки коллагеновой цепи, а также образование связи Si-C-Si-OC с коллагеном, что подтверждается улучшением физико-механических свойств по аналогии с сера спейсированием в резине, улучшающее механические свойства каучука. Улучшение пористости и гидрофобности происходит за счет образования регулярной структуры. Цепи коллагена не переплетены как в обычном материале, а обращены в одну сторону и выстроены в упорядоченную структуру с образованием дополнительных поровых каналов.



Элемент	C	O	Na	Al	S	Cl	Ca	Si	Cr
Весовой, %	45,50	28,47	1,08	0,18	16,04	1,70	0,37	4,9	1,76

Рис.1 Энергодисперсионный спектр кожевного полуфабриката из овчины, обработанный раствором силана и ННТП.



Элемент	C	O	Na	Al	S	Cl	Ca	Cr
Весовой, %	46,97	29,78	1,64	0,29	17,01	1,94	0,48	1,89

Рис. 2. Энергодисперсионный спектр контрольного образца кожевного полуфабриката из шкур овчины.

Библиографический список

1. Калимуллина Г.Р. Влияние плазменной модификации на физические свойства натуральных кож/ Г.Р.Калимуллина, Г.Н.Кулевцов, Д.Р.Шатаева., Р.Р.Мингалиев //Всероссийская молодежная конференция «Химия под знаком Сигма» - Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – С.129-131
2. Кулевцов Г.Н. Возможность применения силана в процессе додубливания кожевного полуфабриката из шкур овчины/ Г.Н.Кулевцов, Д.М.Семенов, Д.Р.Шатаева // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. -Т.16, №19. –С. 80-83

Переработка токсичных медико-биологических отходов и отходов производства медицинских препаратов в плазменных устройствах

Retreatment toxical of medical-biological wastes in a plasma

Мосса А.Л., Никончук А.Н., Савчин В.В.

Kulevtsov G.N., Chigevskii A.A., Shataeva D.R.

ГНУ ИТМО НАН Беларуси, Беларусь, mosse@itmo.by

Технологии сжигания не могут решить проблемы переработки медицинских и других аналогичных токсичных отходов. Они все больше вступают в конфликт с современными требованиями экологической безопасности и отвергаются в большинстве стран мира при создании новых предприятий по переработке отходов. Анализ известных работ показывает, что одно из наиболее перспективных направлений, выходящих на ведущие позиции в мире при переработке опасных отходов – применение плазменных технологий. По опубликованным данным, плазменная утилизация отходов активно реализуется в США, Германии, Японии, Израиле, Тайване, Франции, Бразилии, Китае и других странах [1].

В случае переработки несортированных и высоко опасных медицинских отходов требуется применение максимально универсальных методов, которые гарантируют обезвреживание и/или уничтожение любых, токсичных, органических и неорганических компонентов, которые содержатся в отходах. Кроме того, следует отметить возможную необходимость обезвреживать такие опаснейшие биологические токсиканты, как «прионы», полное разложение которых происходит при температуре более 1300 °С. Поэтому в технологии переработки медицинских отходов основными, общепризнанными методами являются термические методы с использованием топливных или плазменных печей, а также плазменных реакторов специального исполнения, для сжигания в кислородсодержащей среде или для пиролиза в восстановительной атмосфере с получением синтез-газа, который может быть в дальнейшем использован [2].

Плазменная камерная печь для переработки медико-биологических отходов. Плазменная камерная печь (PCF-01/50) предназначена для плазмотермической

переработки токсичных медико-биологических отходов различного происхождения, которые образуются в различных медицинских учреждениях и предприятиях, включая отходы производства медицинских препаратов. Это устройство периодического действия и предназначено для переработки сравнительно небольших объемов медико-биологических отходов. Печь имеет небольшие размеры и может быть размещена в любом медицинском учреждении, госпитале, клинике или промышленном предприятии. В состав технологической установки, кроме плазменной печи, входят камера дожигания и система энергоснабжения плазмотрона. Устройство может также комплектоваться системой газоочистки (фильтр и скруббер) или работать на общую систему газоочистки учреждения или производства.

В качестве горелочного устройства в плазменной камерной печи используется электродуговой плазмотрон постоянного тока с газовыхревой стабилизацией дуги мощностью от 50 до 100 кВт. В качестве плазмообразующего газа используется воздух с расходом 3,0-10,0 г/с.

Процесс переработки отходов происходит следующим образом. Упакованные в пакеты или коробки отходы помещаются в камеру сжигания и закрывается загрузочный люк. После включения плазмотрона и нагрева печи, под воздействием высокой температуры (1200 – 1500 °С) органическая часть материала отходов пиролизуется, а неорганическая часть отходов плавится. Из-за недостатка кислорода в плазмообразующем газе в камере сжигания происходит лишь частичное сжигание отходов. Из камеры сжигания газовая смесь перемещается в камеру дожигания, куда дополнительно подается воздух для полного дожигания отходящих газов. Из камеры дожигания газовая смесь поступает в систему газоочистки. Газовая загрузка пакуемых отходов, в зависимости

от их состава, составляет около 10–15 кг. Время обработки такой упаковки примерно 10 минут, полный цикл – 30 мин..

Выполнены исследования работы плазменной камерной печи при переработке кускового и пакетированного материала (кости животного происхождения и модельных отходов, упакованных в пакеты). Примерный состав газа, на выходе из камеры сжигания печи и поступающего в камеру дожигания в % об: CO – 61,8; C – 1,6; H – 6,2; S – 0,8; N и другие газы – 29,6. Удельные энергозатраты составляют от 2,5 до 4,0 кВт·ч/кг отходов.

Плазменный реактор по схеме «затопленная струя». Плазменный реактор (РЗС-1) предназначен для переработки жидких медико-биологических отходов, а также жидких отходов производства медицинских препаратов. Переработка отходов производится в режиме окислительного пиролиза при температуре не менее 1500 К, что исключает образование диоксинов и других вторичных токсичных продуктов. Электрическая мощность плазмотрона изменялась от 20 до 25 кВт, расход плазмообразующего газа – воздуха 1,0 – 2,0 г/сек, расход воздуха в камере дожигания 7,0 г/сек.

В диапазоне указанных параметров проведены экспериментальные исследования по переработке отходов, образующихся при производстве медицинских препаратов. В качестве отходов использовались: 1-маточник производства мексибела (смесь спирт изопропиловый, спирт этиловый, ацетон); 2-маточник со стадии ТП-1 получения субстанции левотироксина натрия (этилацетат, хлорацетиленхлорид, остаточное количество компонентов реакции, побочные продукты); 3 – маточник со стадии ТП-2 получения субстанции левотироксина натрия (перидий, уксусная кислота, остаточное количество компонентов реакции, побочные продукты); 4 – маточник со стадии ТП-3 получения субстанции левотироксина натрия (кислота ледяная, уксусная, кислота соляная, остаточное количество компонентов реакции, побочные продукты); 5 – маточник со стадии ТП-4 получения субстанции левотироксина натрия (водные растворы неорганических солей, остаточное количество компонентов реакции, побочные продукты).

В ходе эксперимента в непрерывном режиме производилось измерение температуры отходящих газов перед камерой дожигания T_1 и после нее T_2 . Также, в непрерывном режиме, газоанализатором проводился анализ состава отходящих газов: CO, CO₂, H₂, CH₄. Кроме того,

проведен анализ состава отходящих газов на наличие Cl₂, цианидов и неразложившихся хлорсодержащих органических веществ с помощью спектрометра ионной подвижности RAID-S2. Данных веществ в отходящих газах не обнаружено.

Результаты экспериментов коррелируются с данными, полученными при численном моделировании процесса высокотемпературной переработки отходов, образующихся при производстве медицинских препаратов [2].

Плазмо-термическая технология переработки медицинских и других видов отходов является универсальной, так как она может применяться для утилизации, не зависимо от качественного состава отходов. Успехи в разработке новых технологических процессов и создании плазменной техники позволяют считать низкотемпературную плазму важным элементом новых промышленных наукоемких технологий, позволяющих интенсифицировать различные технологические процессы. Использование плазменных технологий открывает новые возможности для подхода к оптимальному управлению технологическими процессами, а также к более простой их реализации с максимально возможной эффективностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Л.Моссэ, В.В.Савчин // *Твердые бытовые отходы*. 2006. № 12. с. 22–26.
2. A. Nikanchuk, Hr. Dalholenka, A. Liavonchyk. Investigation of processes used for treatment of pharmacological production waste in a plasma unit. *High Temperature Material Processes*. 2012. V.16, №2, P.139–151.

Придание гидрофильных свойств текстильным материалам применением низкотемпературной плазмы пониженного давления

Giving hydrophylic properties of textiles by application of low temperature plasma of low pressure

Сабирзянова Р.Н., Красина И.В.

Sabirzyanova R.N., Krasina I.W..

Казанский национальный исследовательский технологический университет 420015,

Казань, ул.Карла Маркса, 68

E-mail: <http://www.kstu.ru>

Giving hydrophilic properties of textile materials, application of low-temperature plasma of reduced pressure. Impregnation of these tissues intumescent fire retardants and research of influence on fire-retardant properties of textile materials

Введение

Для улучшения потребительских свойств текстильных материалов используют различные способы модификации. Модификация подразумевает изменение химического или физического строения волокна или обработку его какими-либо химическими веществами с целью улучшения его свойств. Однако эти методы часто протекают в довольно жестких условиях (очень высокая температура, агрессивная среда или среда органических растворителей, присутствие катализаторов и т. д.), поэтому не всегда можно получить ожидаемый хороший результат.

Из многообразия существующих электрофизических методов модификации текстильных материалов, для увеличения потребительских свойств предлагается использовать плазму высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления [1].

Низкотемпературная газоразрядная плазма представляет собой слабоионизованный газ при давлениях 10^{-1} – 10^3 Па со степенью ионизации 10^{-5} – 10^{-3} , температура рабочего газа составляет примерно 300К [2].

Важными особенностями модификации материалов ВЧ плазмой являются изменение их контактных свойств за счет очистки поверхности от различного рода загрязнения и образование полярных групп на их поверхности, а также изменение их морфологической структуры. При этом температура обработки не превышает 60–70°C, это значительно ниже температуры плавления и разложения большинства полимеров, что позволяет проводить их

модификацию без изменения их первоначальных свойств [3].

Изменение характеристик текстильных материалов достигается за счет обработки в НТП, а огнезащитные свойства – за счет сочетания плазменной модификации с дополнительной обработкой в пропиточной композиции.

Результаты и их обсуждение

Объектами исследования работы были выбраны натуральные 100% ткани: шерсть, полиэфир и хлопок.

В качестве замедлителя горения мы использовали раствор вспучивающего антипирена, в состав которого входят: моноаммоний фосфорнокислый, пентаэритрит и карбамид в соответствующих пропорциях.

Обработка текстильных материалов в низкотемпературной плазме осуществляется для модификации их во всем объеме. Эти свойства, в свою очередь, определяют проведение ряда основных технологических процессов, связанных со смачиваемостью с водными растворами и способностью к сорбции и диффузии молекул химических веществ. Скорость и глубина процессов деструкции и модификация поверхностного слоя зависит от мощности тока разряда, длительности обработки и типа плазмообразующего газа. В результате модификации наблюдается значительное увеличение смачиваемости и капиллярности материалов [4].

Нанесение вспучивающего огнезащитного состава выполнялось на поверхность текстильного материала после обработки образцов низкотемпературной плазмой

пониженного давления. Плазменная обработка не увеличивает огнестойкость материалов в отсутствии огнестойких аппретов. Она позволяет изменить свойства материалов в широких пределах, улучшает гидрофильные свойства текстильного материала, увеличивает смачиваемость ткани, приводит к более эффективному и равномерному растворопоглощению [4].

В таблице 1 приведены результаты изменения капиллярности и смачиваемости образцов после плазменной обработки.

Таблица 1- Капиллярность и смачиваемость 100% тканей

№	Образцы	Обработка	Капиллярность, мм	Смачиваемость, минут
1	Шерсть 100%	Контрольный	4	28
		Обработка ВЧ	19,8	Мгновенно пропитывается
2	Полиэфир 100%	Контрольный	0	Капля не впитывается, а после долгого времени испаряется
		Обработка ВЧ	14,2	Мгновенно пропитывается
3	х/б 100%	Контрольный	5	36
		Обработка ВЧ	20	Мгновенно пропитывается

Как видно из таблицы, с помощью плазменной обработки удалось добиться увеличения уровня подъема капиллярности и мгновенного пропитывания образцов. Результаты были получены при обработке в низкотемпературной плазме в атмосфере аргона при $U=3,5$ кВ, $I=0,5$ А, $t=3$ минуты.

Таблица 2- Результаты испытания на открытом огне текстильных материалов, пропитанных вспучивающим антипиреном.

№	Образцы	Пропитка	Результат
1	100% шерсть	Без пропитки	Загорелся на 7 сек., искрит, не капает, сгорел весь
		Вспучивающий антипирен	Не воспламенился, не тлеет, почернел на 4 сек., не капает, не искрит, дым 3сек., вспучивается
2	100% хлопок	Без пропитки	Загорелся на 2 сек., капает, искрит, горит быстро, сгорел весь
		Вспучивающий антипирен	Не воспламенился, не тлеет, почернел на 2 сек., не капает, искрит, дым 3сек., вспучивается

Результаты испытания показали, что действие плазменной обработки позволяет осуществлять

регулирование растворопоглощения волокон, что может оказать большое влияние на технологический процесс получения тканей с повышенной огнестойкостью.

Результаты и их обсуждение

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения. Казань, 2000. 420 с

2. Абуталипова Л.Н. Полимеры как новый объект модификации с помощью низкотемпературной плазмы, текст лекций / Л.Н. Абуталипова – Казань, КГТУ. – 1997. – 47 с.

3. Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А. Высокочастотный емкостной разряд.-М.: Наука; Физматлит, 1995.-С.7-10

4. Сабирзянова Р.Н., Красина И.В. модификация текстильных материалов низкотемпературной плазмой пониженного давления / Р.Н. Сабирзянова., И.В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. №17.-2012.- С.56-57.

Обработка пленок полипропилена в послесвечении разряда атмосферного давления в воздухе

Modification of polypropylene films in the afterglow discharge at atmospheric pressure in the air

Смирнова К.В., Шикова Т.Г.

Smirnova K.V., Shikova T.G.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7

E-mail: sempermea@mail.ru

** E-mail: shikova@isuct.ru*

We treated polypropylene films under the afterglow of atmospheric pressure. The change in contact angle within the processing time for different gas flow rates was measured. The variation of the chemical composition after plasma treatment by IR spectroscopy under total internal reflection disrupted repeatedly was analyzed. Modification's kinetics – flow velocity relation is displayed. The estimation of the lifetime of the active particles was conducted.

Введение

Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов и т.п. Традиционные методы модификации поверхности ткани и пленок, для улучшения характеристик смачивания, включают жидкие химические процессы (например кислотная обработка). По сравнению с этими методами, плазменные методы создают экономически и экологически чистые альтернативы. Многие из недавно разработанных источников плазмы работают при низких давлениях и показывают неплохие результаты в модификации. К недостаткам этих систем можно отнести то, что вакуумное оборудование является дорогостоящим и трудным в использовании. В последние годы проявляется значительный интерес к возможности использования для модифицирования различных материалов плазмы атмосферного давления лишено.

Целью данной работы являлось исследование изменения смачивания поверхности полимерных пленок в результате обработки в потоковом послесвечении тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе.

Материалы и условия обработки

Разряд постоянного тока при атмосферном давлении возбуждали между анодом (игла с диаметром отверстия ~ 470 мкм, через которую с

помощью компрессорного насоса подавался воздух) и катодом, в качестве которого использовали заостренную пластину из нержавеющей стали толщиной ~ 1 мм (рис.1). Межэлектродное расстояние составляло 0,5 мм, ток разряда 15 мА. Расход газа фиксировался по U-образному масляному расходомеру. Скорость потока газа составляла 24; 42; 86; 156 м/с. Время экспонирования образца изменяли от 1с до 60с. В экспериментах использовали промышленные пленки полипропилена (ПП) толщиной 20 мкм. Образцы полимеров с размерами $2,5 \times 9$ см² размещали на вращающемся барабане перпендикулярно потоку газа ниже разряда на расстоянии 5 мм от катода. Углы смачивания поверхности полимерных образцов дистиллированной водой определяли по фотографиям капель, которые потом обрабатывались в программе ImageJ.

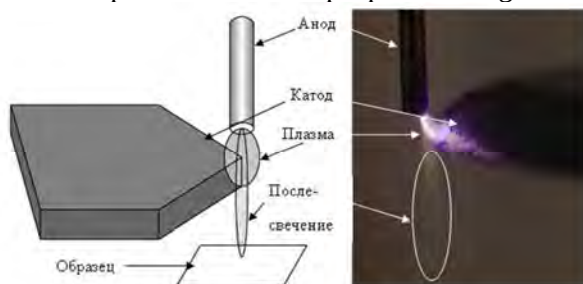


Рис. 1. Конфигурация электродов для возбуждения разряда.

Химический состав поверхностного слоя изучали методом Фурье-ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). ИК спектры

получали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» (фирма Nicolet) с разрешением 2 см^{-1} . В качестве элемента МНПВО использовали призму из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45° , число отражений – 25. Применялся режим накопления сигнала по результатам 32 сканирований.

Топологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии с помощью микроскопа Solver-P47PRO при сканировании в полуконтактном режиме.

Результаты и их обсуждение

Обработка полимерных образцов в потоковом послесвечении приводит к быстрому уменьшению краевых углов смачивания в течение первых 7-10 секунд обработки (рис.2). Увеличение потока газа, в целом, приводит к лучшему результату.

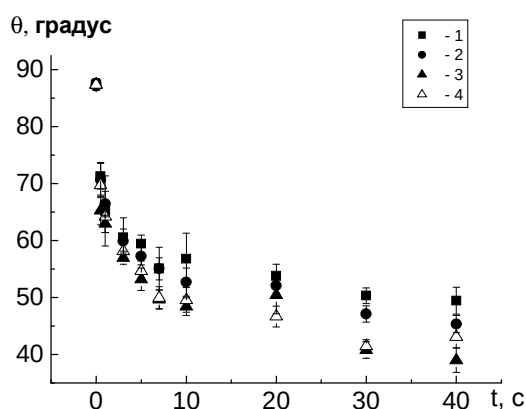


Рис.2. Зависимость угла смачивания пленки ПП водой в зависимости от времени обработки. Образцы обработаны при скорости потока 1-24 м/с; 2-42 м/с; 3-86 м/с, 4-156 м/с.

Характерные времена изменения краевого угла соизмеримы с теми, что наблюдаются при обработке подобных полимеров в кислородосодержащей плазме пониженного давления.

Улучшение смачиваемости полимера в результате обработки в плазме может быть связано с образованием на его поверхности полярных кислородсодержащих групп.

ИК спектры МНПВО пленок ПП (рис.3) указывают на окисление поверхности: в результате обработки в послесвечении разряда увеличивается оптическая плотность полос, которые отвечают валентным колебаниям связей C=O ($1550\text{--}1790\text{ см}^{-1}$). Наибольшие изменения наблюдаются на волновых числах 1716 см^{-1} (колебания C=O в кетонах и альдегидах) и

1635 см^{-1} (C=O в ненасыщенных оксикетонах или карбоксильных группах).

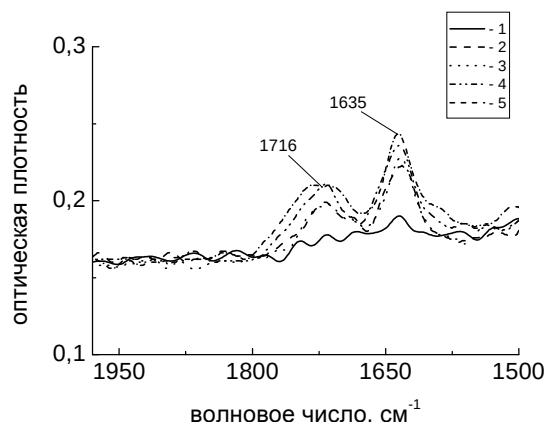


Рис.3. ИК-спектры МНПВО пленок ПП до и после обработки в послесвечении разряда атмосферного давления в воздухе. Расстояние до образца 5 мм, $I=15\text{ мА}$, время обработки 45 с.

Образцы обработаны при скорости потока 1-0 м/с; 2-24 м/с; 3-42 м/с; 4-86 м/с, 5-156 м/с.

В таблице 1 приведено отношение оптических плотностей, измеренных на этих волновых числах, к оптической плотности на волновом числе 2838 см^{-1} - максимуме полосы поглощения, которая обусловлена валентными колебаниями связи C-H в CH_2 -группах полимера. Эти данные показывают, что при фиксированном расстоянии до образца с ростом потока газа эффективность окисления полимера увеличивается.

Таблица 1. Относительные оптические плотности полос кислородосодержащих групп в ИК спектрах МНПВО пленок ПП после обработки в послесвечении разряда атмосферного давления в потоке воздуха.

Скорость потока газа, м/с	D1635/D2838	D1716/D2838
Исходный образец	0,06	0,03
24	0,15	0,09
42	0,17	0,09
86	0,19	0,13
156	0,22	0,12

Предположим, что улучшение смачиваемости полимера водой в результате обработки в плазме связано только с окислением его поверхности. Работа адгезии жидкости прямо пропорциональна $\cos\theta$: $W_a = \sigma_{\text{жг}}(\cos\theta + 1)$. Таким образом, изменение $\cos\theta$ с увеличением времени обработки полимера будет определяться накоплением на его поверхности полярных функциональных групп, которыми обусловлено диполь-дипольное взаимодействие

с молекулами смачивающей жидкости (воды). Обозначим концентрацию этих групп N_s , тогда $\Delta \cos \theta = \alpha N_s$. Величина $\Delta \cos \theta = \cos \theta(t) - \cos \theta(t=0)$, где $\cos \theta(t)$ – косинус угла смачивания поверхности после обработки в течение времени t , $\cos \theta(t=0)$ – косинус угла смачивания необработанной (исходной) поверхности полимера. Для оценки времени жизни активных частиц, которые отвечают за процессы, приводящие к изменению смачивания при обработке в зоне послесвечения, сделаем следующие допущения.

Пусть кислородсодержащие группы образуются со скоростью g , которая не зависит от времени и прямо пропорциональна концентрации активных частиц (их потоку на поверхность полимера). Скорость разрушения этих групп описывается кинетическим уравнением первого порядка по концентрации групп (N_s):

$$dN_s/dt = -kN_s = -(1/\tau) N_s, \quad (1)$$

где k – эффективная константа скорости процесса разрушения групп, τ – время жизни групп.

Тогда уравнение баланса для полярных групп

$$dN_s/dt = g - (1/\tau) N_s, \quad (2)$$

а зависимость их концентрации от времени обработки:

$$N_s(t) = N_{s\infty}(1 - e^{-t/\tau}), \quad (3)$$

где $N_{s\infty} = g\tau$ – предельная (стационарная) концентрация групп, устанавливающаяся при $t \rightarrow \infty$.

Учитывая это, для изменения косинуса краевого угла при обработке поверхности полимера ($\Delta \cos \theta$) можно записать:

$$\Delta \cos \theta(t) = \Delta \cos \theta_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}). \quad (4)$$

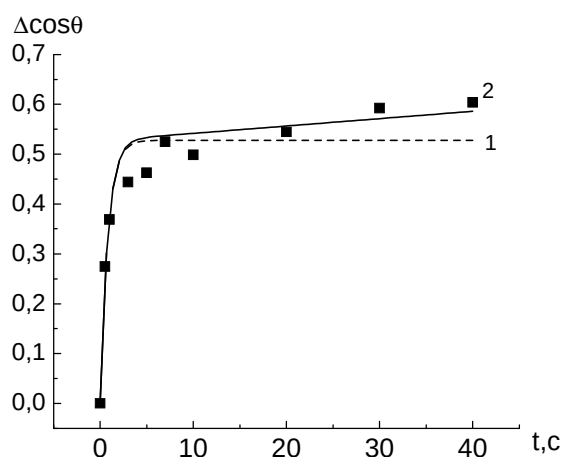


Рис. 4. Зависимость косинуса контактного угла от времени обработки образца. Скорость потока газа 24 м/с. Точки – эксперимент; линия 1 – расчет по уравнению (4); линия 2 – расчет по уравнению (5).

На рис.4 приведена зависимость величины $\Delta \cos \theta$ от времени обработки полимера в плазме при скорости потока газа 24 м/с. Выражение (4) не позволяет полностью описать все экспериментальные точки, так как при выбранных временах обработки θ и, соответственно, $\cos \theta$ не выходят на стационарное значение. Введение линейного члена в выражение (4)

$$\Delta \cos \theta(t) = \Delta \cos \theta_{\infty}(1 - e^{-t/\tau}) + At \quad (5)$$

позволяет более точно описать экспериментальную зависимость (рис.4). Появление этого дополнительного слагаемого может быть связано с влиянием на краевой угол смачивания шероховатости поверхности. При малых временах обработки, когда травление поверхности незначительно, и улучшение смачиваемости связано с образованием полярных групп, аппроксимации по обоим выражениям совпадают. Различия появляются при увеличении времени воздействия плазмы, когда рельеф поверхности значительно изменяется. Это предположение подтверждается исследованиями топологии поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии. На рис.5 приведен профиль поверхности исходного образца и после обработки в потоковом послесвечении. Анализ шероховатости поверхности, выполненный с помощью программного обеспечения атомно-силового микроскопа, показал, что средняя шероховатость для исходного образца составляет 5,3 нм, а после обработки – 11,3 нм.

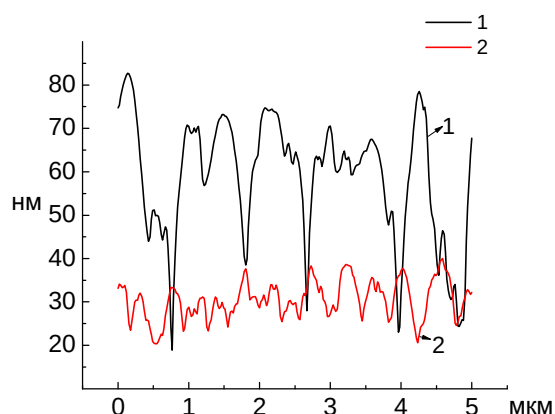


Рис.5 Профиль поверхности пленки ПП до (2) и после обработки (1). Участок сканирования 5 мкм. Расстояние до образца 5 мм, $I=15$ А, время обработки 45 с, скорость потока газа 86 м/с.

Описывая экспериментальные зависимости $\Delta \cos \theta(t)$ выражением (4) или (5) (рис.6), можно получить значения τ и $g = \Delta \cos \theta_{\infty}/\tau$. Естественно, скорость генерации групп g может быть при этом получена лишь в некоторых произвольных единицах. Результаты

такой обработки для данных, представленных на рис. 6, приведены в таблице 2.

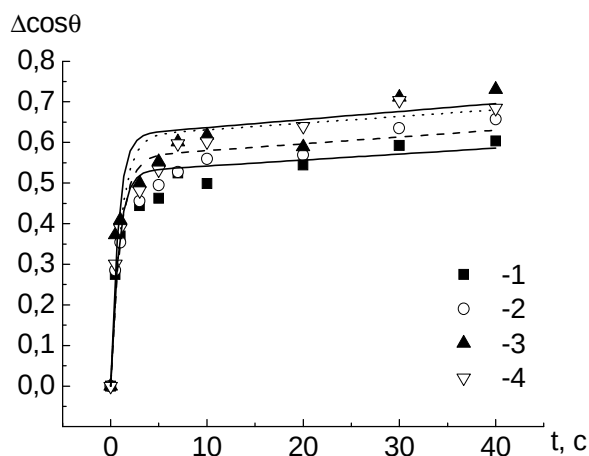


Рис.6. Зависимость косинуса контактного угла от времени обработки образца. Скорость потока газа: 1 - 24 м/с, 2-42 м/с, 3 – 86 м/с, 4 – 156 м/с.

Точки – эксперимент; линия – расчет по уравнению (5).

Таблица 2

Параметр	Скорость потока газа, м/с			
	24	42	86	156
$\Delta\cos\theta_\infty$	0,527	0,563	0,617	0,615
τ , с	0,807	0,978	0,759	1,022
g , пр. ед.	0,653	0,576	0,812	0,602

Если активные частицы образуются в зоне плазмы, а в послесвечении происходит их гибель, скорость которой прямо пропорциональна концентрации активных частиц n , то зависимость скорости генерации поверхностных групп от расстояния (l) между зоной плазмы и образцом описывается уравнением

$$g = g_0 e^{-\frac{l}{V\tau_{\text{частиц}}}} \quad (6)$$

где g_0 – скорость процесса при $l = 0$, V – скорость потока газа, $\tau_{\text{частиц}}$ – время жизни активных частиц в послесвечении.

На рис.7 представлено относительное уменьшение скорости процесса генерации окисленных групп от времени переноса активных частиц со скоростями потока $V=24$; 42; 86 и 156 м/с. Обработка этих данных с использованием выражения 6 дало время жизни активных частиц $\tau_{\text{частиц}} = 9,98 \cdot 10^{-4}$ с.

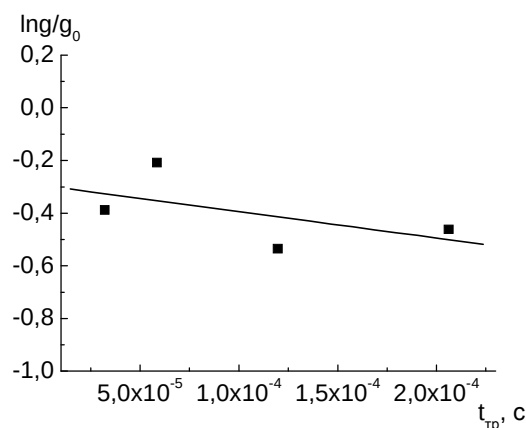


Рис. 7. Относительное уменьшение скорости генерации окисленных полярных групп на поверхности ПП в зависимости от времени переноса активных частиц потоком газа.

Масс-спектральные исследования модификации поликарбоната в плазме кислорода

Mass spectral studies modification of polycarbonate in oxygen plasma

Сурнин А.А., Смирнов С.А., Иванов А.Н.

Surnin A.A., Smirnov S.A., Ivanov A.N.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7
E-mail: s.o.u.i@mail.ru*

In this work a data of mass spectral studies modification of polycarbonate in oxygen plasma is provided. As a result of the degradation of polycarbonate, following substances - CO, CO₂, H₂O, H₂ was discovered. We calculated the rates of reagent consumption O₂ and decomposition of products of the polymer. We observed that the balance of oxygen atoms are convergent in range of all measurements within the error. A comparison of etching rate of polycarbonate was made between calculated and mass spectral weight measurements.

Введение

Поликарбонаты — относятся к классу синтетических полимеров и является сложным линейным полиэфиром угольной кислоты и фенолов. Бесцветная прозрачная масса с температурой размягчения 180-300 °С (в зависимости от метода получения) и молекулярной массой 50000-500000. Имеют высокую теплостойкость - до 153 °С. Обладает высокой жесткостью в сочетании с очень высокой стойкостью к ударным воздействиям, в том числе при повышенной и пониженной температуре. Выдерживает циклические перепады температур от -253 до +100 °С. Поликарбонат высоко проницаем для газа и водяного пара. Выдающимся свойством поликарбоната является его размерная стабильность. Нетоксичен. Подвергается стерилизации. Имеет отличные диэлектрические свойства. Обладает хорошими оптическими свойствами. Чувствителен к остаточным напряжениям [1].

Свойства поликарбоната делают его универсальным материалом, возможности которого выходят далеко за рамки общепринятых областей применения.

Известно, что поликарбонат (ПК) обладает хорошими оптическими и механическими свойствами, но относится к полимерам с низкой поверхностной энергией и плохими адгезионными характеристиками. Одним из способов улучшения адгезионных свойств поликарбоната является воздействие на

поверхность полимера кислородной плазмой [2,5].

Целью данной работы было исследование кинетических закономерностей образования газообразных продуктов и расходования реагентов при травлении пленки поликарбоната в низкотемпературной плазме кислорода при постоянном давлении.

Методическая часть

Экспериментальные исследования проводились на установке, схема которой представлена на рис 1.

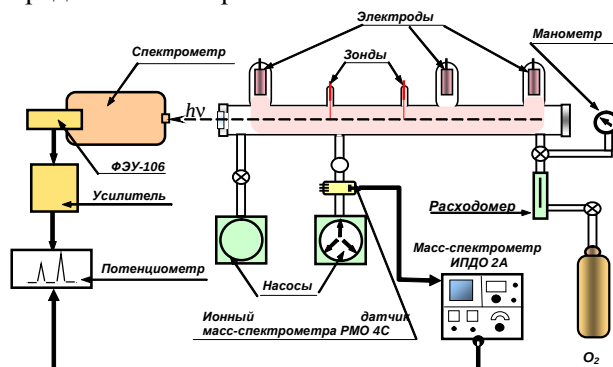


Рис. 1. Схема установки

Плазма создавалась путем зажигания разряда постоянного тока в цилиндрическом реакторе из стекла марки С-49. Ток разряда составлял 20, 50, 80, 110 мА, температура образца 353 К, давление паров в реакторе составляло 100 Па, а линейная скорость потока газа - 30 см/с. Образец поликарбоната площадью 14,24 см² и толщиной 2мм, располагался в виде полукольца, лежащего по образующей на стенке реактора в зоне термостатирования, температура

которой задавалась внешним теплообменником. Значение температуры на поверхности образца измерялось с помощью медь-константановой термопары, проходящей вдоль стенки реактора, с целью минимального возмущения плазмы. Система напуска и откачки была стандартной. Давление в реакторе измеряли U-образным масляным манометром. Вакуумная система позволяла производить дифференциальную откачку реактора и ионизационной камеры масс-спектрометра.

Состав газообразных продуктов травления, скорость их образования и расходования реагентов анализировался на масс-спектрометре ИПДО-2А. В эксперименте газ из зоны плазмы непрерывно поступал в датчик масс-спектрометра РМО-4С через трубку диаметром 10 мм, заканчивающейся диафрагмой диаметром 16 мкм. Размер диафрагмы и сечение трубопровода выбирались таким образом, чтобы режим течения газа был молекулярным (проводимость не зависела от давления). В этом случае при подборе соответствующих режимов работы ионного источника концентрация компонента в ионизационной камере будет прямо пропорциональна его концентрации в реакторе, отсутствует дискриминация по массам и перебои в работе насоса слабо сказываются на измерениях.

Для нахождения парциальных давлений предварительно была проведена калибровка датчика масс-спектрометра по индивидуальным газам. Процедура калибровки заключалась в том, что измерялась зависимость интенсивности, соответствующей данному массовому числу m/e (для O_2 $m/e=32$, CO_2 $m/e=44$, CO $m/e=28$, H_2O $m/e=18$, H_2 $m/e=2$) от давления газа в реакторе. Одновременно с измерением интенсивности основного пика проводились измерения интенсивностей соответствующих фрагментарных пиков.

Парциальные давления компонент газовой смеси рассчитывали по формуле: $P_i^0 = I_i / \phi_i$, где I_i - интенсивность i -го компонента; ϕ_i - коэффициент чувствительности i -го компонента (определяли из калибровочного графика).

Результаты и их обсуждение.

На рис. 2 представлена зависимость скорости убыли массы поликарбоната, обработанного в плазме кислорода от тока. Непрерывной линией показана расчетная, из масс-спектральных измерений, скорость убыли массы. Из зависимости видно, что с ростом тока в реакторе, скорость убыли массы полимера увеличивается практически линейно.

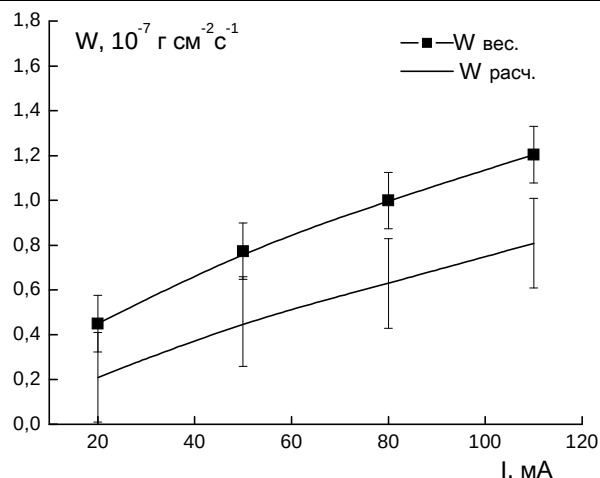


Рис. 2 Зависимость скорости убыли массы обработанного в плазме кислорода поликарбоната от тока разряда. Условия обработки: давление в реакторе $P=100$ Па, температура образца $T=353$ К, время обработки $t=10$ мин. $W_{\text{расч.}}$ - расчетная скорость убыли массы по масс-спектральным измерениям.

Скорость убыли массы ПК, рассчитанная по скоростям образования продуктов реакции с учетом скорости расходования кислорода, повторяет ход зависимости экспериментально измеренной величины $W_{\text{эсп.}}$, но систематически располагается ниже. Это может свидетельствовать о возможных тяжелых продуктах деструкции полимера не детектируемых данным масс-спектрометром, ввиду малых значений коэффициентов чувствительности по этим продуктам.

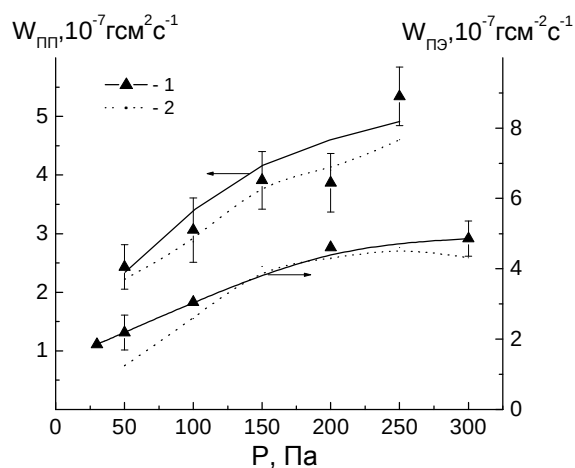


Рис. 3 Скорость убыли массы пленок ПЭ и ПП в плазме кислорода. (1) – эксперимент, (2) – расчет. Ток разряда 50 мА, температура образца 330 К [4].

Проведя сравнение наших данных с измеренными в ранних работах [4] скоростей

убыли массы полипропилена и полиэтилена (Рис. 3) при схожих условиях обработки, можно видеть, меньшие скорости (в 2-3 раза) деструкции поликарбоната по сравнению с простыми полимерами, что подтверждает большую его стойкость к окислительным средам.

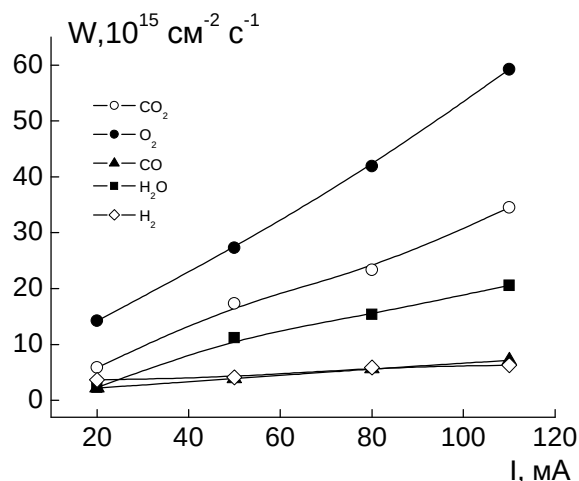


Рис. 4 Зависимость скоростей убыли масс газообразных продуктов, выделяющихся при разложении поликарбоната в плазме кислорода, от тока. Условия обработки: давление в реакторе $P=100$ Па, температура образца $T=353$ К.

Масс-спектральные измерения показали, что основным продуктом деструкции поликарбоната в кислородной плазме, как и для ранее исследуемых полимеров, являются CO_2 , CO , H_2O и H_2 .

На рис. 4 показана зависимость скоростей выделения этих газообразных продуктов и расходования кислорода, при деструкции поликарбоната в плазме кислорода. Из рисунка видно, что с ростом тока разряда от 20 до 110 мА, скорость расходования кислорода увеличивается в 4 раза. Также с ростом тока наблюдается увеличение скорости образования CO_2 , H_2O , а также незначительное выделение CO и H_2 .

Библиографический список

1. Утешева Г.Т. // Акриловое стекло или поликарбонат / ЕНУ им. Л.Н. Гумилев, 2010. 6 с.
2. Гильман А.Б., Венгерская Л.Э., Григорьева Г.А., Потапов В.К. // Изменение свойств поверхности поликарбоната под действием тлеющего вч-разряда / НИФХИ им. Карпова, 4 с.
3. Максимов А.И., Горберг Б.Л., Титов В.А. Возможности и проблемы плазменной обработки тканей и полимерных материалов// Текстильная химия.- 1992.- №1.- С.101-117.
4. Шикова Т.Г. Физико-химические закономерности взаимодействия низкотемпературной плазмы с некоторыми полимерными материалами: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук.-Иваново, Ивановский хим.-технол. университет, 2001-С.66-94
5. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов.-М.: Энергоатомиздат, 1987.-264 с.

Рекомбинация атомов кислорода на поверхности пленок алюминия, полученных методом термического испарения в вакууме

The recombination of oxygen atoms on the aluminum film obtained by thermal vacuum evaporation

Холодкова Н.В., Холодков И.В., Перова Е.И.

Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Perova E.I.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: kholodkova@isuct.ru*

The thin film aluminum surface morphology and probability of heterogeneous recombination of $O(^3P)$ atoms don't change during the treatment in positive column glow discharge oxygen plasma.

Введение

Тонкие плёнки, толщины которых обычно имеют нанометровые размеры, могут существенно отличаться по свойствам от массивных образцов. Это открывает широкие возможности создания на поверхности изделий покрытий, представляющих собой принципиально новые как по структуре, так и по свойствам материалы [1].

Тонкие пленки алюминия имеют широкое технологическое применение в микроэлектронике вследствие простоты их получения и устойчивости к внешним коррозионным воздействиям, обусловленной наличием тонкой пленки естественного оксида на поверхности [2].

Информация о кинетических характеристиках гетерогенных процессов на поверхности тонких пленок играет важное значение для оптимизации технологических процессов.

Основным параметром, используемым при описании гетерогенных процессов является значение вероятности гетерогенной рекомбинации активных частиц.

Несмотря на большое количество работ [3], посвященных исследованию гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминиевых пленок, вопрос влияния активационного воздействия плазмы на протекание данного процесса изучен недостаточно. Отсутствие данных о поведении величины вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в процессе обработки тонких пленок алюминия в плазме кислорода послужило причиной проведения данного исследования.

Результаты и их обсуждение

Пленку алюминия наносили непосредственно на образец алюминиевой фольги методом термического испарения в вакууме на установке ВУП-4. Далее образец с пленкой алюминия помещался в область положительного столба тлеющего разряда в установке, схема которой подробно описана [4]. Определение вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на алюминиевой пленке осуществлялось при давлении плазмообразующего газа (кислород) 200 Па и токе разряда 50 мА. Температура образца поддерживалась постоянной.

На рис. 1 представлена зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода (γ) на поверхности пленки алюминия от времени обработки ее в плазме кислорода.

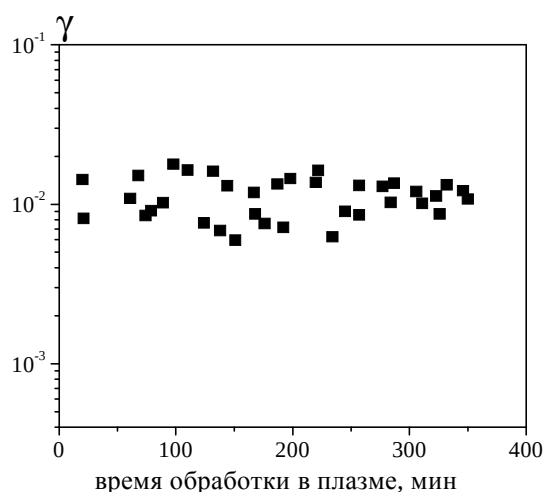


Рис. 1. Вероятность гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ на пленке алюминия в зависимости от времени обработки.

В течение исследуемого временного диапазона 10 – 360 минут значение γ остается постоянной в пределах погрешности эксперимента.

Уже в первые моменты обработки мы имеем дело с гибелью не на чистом алюминии, а на пассивированном слое оксида. Рост оксидного слоя согласно данным [5] носит параболический характер в условиях термического окисления пленок алюминия и по истечении 20 минут окисления степень превращения алюминия, а соответственно и толщина оксидной пленки практически не изменяется.

Отсюда можно сделать вывод, что химическая природа поверхности в целом остается неизменной. В то же время известно, что тонкие пленки алюминия представляют собой морфологически неоднородную структуру, состоящую из отдельных зерен или кристаллитов. В этом случае окислительные процессы могут приводить к деформационным изменениям в структуре поверхности [6, 7].

С целью оценки возможного влияния морфологических изменений в структуре поверхности пленки, обусловленных потоком рекомбинирующих атомов, на процесс их гетерогенной гибели провели исследование поверхности тонкой пленки алюминия на атомно-силовом микроскопе Solver 47 Pro.

Результаты измерений представлены на рис. 2, 3. На рис. 2 представлены распределения по высоте точек поверхности пленки алюминия на участке размером $1,5 \times 1,5$ мкм до и после обработки в течение 300 минут.

Поверхность исходного образца пленки алюминия представляла собой структуру, состоящую из отдельных частиц алюминия и средняя шероховатость данной поверхности составляла 3 нм (рис. 2, 3). Как следует из рис. 2, в исходном образце и после обработки в течение 300 минут максимальная разница в высоте частиц на поверхности не превосходит 25 нм.

Следует отметить, что в результате обработки в структуре поверхности образца существенных деформационных изменений не наблюдается (рис. 3), в отличие от пленок олова, прошедших обработку в подобных условиях [6]. При сравнительном анализе полученных изображений (рис. 3), можно сделать вывод о том, что происходит незначительное увеличение размеров частиц на поверхности пленки. В то же время максимум функции распределения точек поверхности по высоте сохраняет свое положение, что позволяет считать структуру поверхности в целом неизменной в течение всего времени проведения эксперимента.

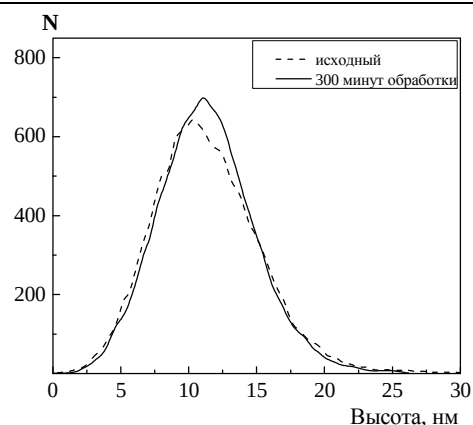


Рис. 2. Распределение точек поверхности пленки алюминия по высоте до и после обработки в плазме кислорода в течение 300 минут.

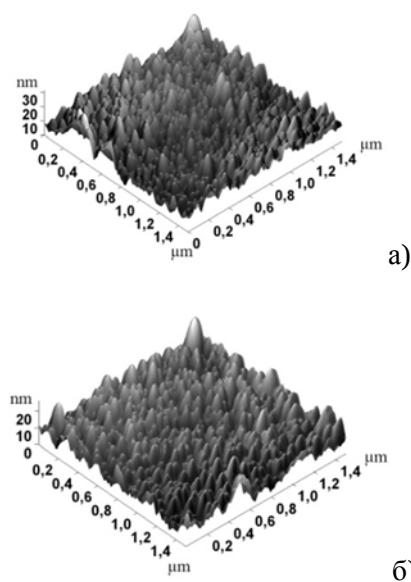


Рис. 3. АСМ изображения пленки алюминия до (а) и после обработки в плазме кислорода в течение (б) 300 минут.

Библиографический список

1. Быков Ю.А., Карпучин С.Д., Газукина Е.И. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. **2000**. № 6. С. 45-47.
2. Igic P.M., Mawby P.A. // *Microelectronics Journal*, 1999, Vol. 30(12), p. 1207–1212.
3. Холодкова Н.В., Холодков И.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2014**, Т. 57, № 2, С. 3-9.
4. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Abramov A.V. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. **2013**, Vol. 49, N 2, p. 107–110.
5. Суrowой Е.П., Борисова Н.В. // *Материаловедение*. **2008**, № 9, С. 34-38.
6. Шикова Т.Г., Холодков И.В., Таланов Е.Н. // *Физика и химия обработки материалов*. **2011**, № 6, С. 88-92.

Получение углеродных наноструктур при использовании плазматрона постоянного тока

Production of carbon nanostructures by the direct current plasma torch

Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б.*

*R.H.Amirov, E.Kh.Isakaev, M.B.Shavelkina, T.B.Shatalova**

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук,
125412 Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2*

E-mail: Mshavelkina@gmail.com

**Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,
11999, Москва, ул. Ленинские горы, 1, корп. 3. E-mail: shatalovatb@gmail.com*

New experimental data on synthesis of carbon nanostructures by the direct current plasma torch with the divergent channel of output electrode are presented. Products of synthesis after pyrolysis of carbon precursor in plasma jet reactor have been characterized by methods of electronic microscopy, thermogravimetric and X-ray phase analysis. Dependence of the yield of carbon nanostructures from the type of plasma-forming gas, its pressure, consumption of soot with catalysts and material of surface of collecting has been established.

Введение

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения наноматериалов. Это обусловлено разнообразием состава и свойств наноматериалов, с одной стороны, а с другой – позволяет расширить ассортимент данного класса веществ, создавать новые и уникальные.

Формирование наноразмерных структур может происходить в ходе таких процессов, как фазовые превращения, химическое взаимодействие, рекристаллизация, аморфизация, высокие механические нагрузки, биологический синтез. Как правило, формирование наноматериалов возможно при наличии существенных отклонений от равновесных условий, что требует создания специальных условий и, зачастую, сложного и прецизионного оборудования.

Совершенствование ранее известных и разработка новых методов получения наноматериалов определило основные требования, которым они должны соответствовать, а именно:

- метод должен обеспечивать получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;
- метод должен обеспечивать временную стабильность наноматериалов, т.е. в первую очередь защиту поверхности частиц от самопроизвольного окисления и спекания в процессе изготовления;

- метод должен иметь высокую производительность и экономичность;

- метод должен обеспечивать получение наноматериалов с определенным размером частиц или зерен, причем их распределение по размерам должно быть, при необходимости, достаточно узким.

Однако в настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности требований. В зависимости от способа получения такие характеристики наноматериалов, как средний размер и форма частиц, их гранулометрический состав, величина удельной поверхности, содержание в них примесей и др., могут колебаться в весьма широких пределах.

Известно, что физические методы позволяют получать разнообразные структуры аллотропных форм углерода в макроскопических количествах. Это в первую очередь методы испарения–конденсации. Они основаны на получении порошков в результате фазового перехода пар – твердое тело или пар – жидкость – твердое тело в газовом объеме либо на охлаждаемой поверхности. Сущность метода состоит в том, что исходное вещество испаряется путём интенсивного нагрева, а затем резко охлаждается. Нагрев испаряемого материала может осуществляться различными способами: резистивным, лазерным, плазменным, электрической дугой, индукционным, ионным.

Результаты и их обсуждение

Основной целью работы является получение углеродных наноматериалов при пиролизе углеродсодержащих прекурсоров в плазмоструйном реакторе и конденсации углерода как в присутствии катализаторов, так и без них.

В ОИВТ РАН создана установка [1] для разработки эффективного синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) на базе плазмотрона постоянного тока и для апробирования опытно-промышленной технологии. На базе установки предполагается разработать технологию, значительно более производительную, чем существующий дуговой метод [2].

В отличие от широко используемого дугового метода в установке исходные материалы для синтеза наноматериалов (углерод в виде сажи или углеводородного газа - и катализаторы - смеси порошков 3d- металлов Ni, Co, Y и Fe) вместе с рабочим газом (аргон, гелий) подаются в плазмотрон постоянного тока мощностью до 35 кВт, после чего происходит их испарение в плазменной струе с дальнейшим резким охлаждением образованного углеродного пара и катализаторов с образованием углеродных нанотрубок как в газовом объеме, так и на поверхности твердых материалов. В качестве плазмотрона используется оригинальный генератор плазмы - плазмотрон с расширяющимся каналом выходного электрода-анода.

По сравнению с известным дуговым методом синтеза, где происходит испарение графитовых электродов и впрессованных в них катализаторов, где поле температур, распределение концентрации паров углерода и скорость охлаждения струи устанавливаются фактически только током дуги и геометрией разрядного промежутка, используемый подход имеет следующие продемонстрированные преимущества:

- углеродные материалы (сажа или газ (метан, пропан, бутан), мелко - и ультрадисперсные металлические катализаторы (Ni, Co, Y_2O_3 и другие) вводятся одновременно вместе с рабочим газом (аргон, гелий) в плазмотрон, что позволяет проводить испарение углерода и металлических катализаторов не только в струе плазмы, но и в области существования дугового разряда, что понижает требования к размерам углеродных материалов и металлических катализаторов.

- расход углеродсодержащих материалов, катализаторов, плазмообразующего газа, и мощность плазмотрона регулируются независимого друг от друга;

- возможно использование металлических катализаторов в разнообразных комбинациях и различных концентрациях;

- созданная экспериментальная установка позволяет работать в диапазоне давлений от 300 до 710 Торр;

- меняя давление и скорость плазменной струи можно в широких пределах варьировать скорость охлаждения получаемого углеродного пара;

- время непрерывного синтеза ограничивается ресурсом катода плазмотрона, что может составить 50 часов для используемых конструкций медных катодов с вольфрамовой вставкой.

Отметим, что используемый подход и выбранные параметры основаны на предварительно проведенных исследованиях. Определены параметры плазмы в плазмотроне на основе спектральных измерений. Отработаны методики инъекции дисперсного материала. Определены условия, когда введение дисперсного материала (графит, сажа) в плазмотрон не влияют на устойчивость работы плазмотрона. Исследовано характерное время установления поля температур в графитовом реакторе. Проведенные эксперименты показали, что время работы реактора с плазмообразующим газом ограничивается катодной частью плазмотрона, что связано с резким увеличением теплового потока. Для решения этой проблемы с целью увеличения расхода газа была решена проблема оптимизации геометрии катодного узла.

Для получения углеродных продуктов синтеза использовали герметичную камеру, в верхней части которой устанавливали охлаждаемый водой реактор длиной 50 см с внутренней поверхностью из графита. В реактор поступала струя плазмы из плазмотрона постоянного тока при его высокой средней мощности до 35 кВт. Рабочий газ с углеродсодержащим материалом и катализатором вводился тангенциально через вихревую камеру. Сбор продуктов синтеза осуществлялся в охлаждаемом водой коллекторе и на выходе из него - металлической мишени, которая устанавливалась перпендикулярно газовому потоку. Дуговой разряд обеспечивался соосно расположенными стержневым катодом и с расширяющимся каналом на выходе - анодом. Катод и анод охлаждались водой. Расстояние между электродами составляло 6 мм.

Прямой ввод прекурсоров с катализаторами или без них позволял выбрать оптимальный тип прекурсора или катализатора, как с точки зрения

структуры наноматериалов, так и эффективности их образования.

Для каждого эксперимента ввод мелкодисперсных порошков или углеводородов осуществлялся после установления поля температур в графитовом реакторе. Как правило, это составляло 10 мин для твердой фазы и 3 мин для газовой и определялось по температуре воды в охлаждающих трактах.

Величина тока плазмотрона поддерживалась во всех экспериментах постоянной величиной и равнялась 250 - 400 А. Характерное напряжение горения дуги менялось от 60 до 80 В в зависимости от условий эксперимента (давления гелия или аргона и их расхода).

В качестве исходного углеродсодержащего материала использовались сажа, графит в порошкообразном или гранулированном виде, а также смесь природных газов – пропан с бутаном в соотношении 70:30%.

Испарение в плазмоструйном реакторе проводилось в среде гелия и аргона. Гелий использовался при давлениях 350-710 Торр при изменении расхода от 0,5 до 1 г/сек, расход аргона менялся от 1,5 до 3,5 г/сек при давлениях 450 - 600 Торр.

Для исследования структуры исходных материалов и продуктов синтеза в работе применялись метод рентгеновской дифракции и метод электронной микроскопии.

Для оценки эффективности синтеза, термической стабильности и фазового состава углеродных продуктов применялся метод термогравиметрии.

В качестве катализатора в экспериментах использовались различные комбинации мелкодисперсных соединений 3d-металлов : Ni, Co, Y и Fe, с различным весовым содержанием металла по отношению к саже. Для комбинаций Ni+Co и Ni+Y₂O₃ использовалась одна концентрация. При использовании комбинации катализаторов Ni+Co+Y₂O₃ варьировали каждый компонент от минимального до максимального значения.

Расход сажи с катализаторами составлял 0,18-2,11 г/мин. Оптимальный выход углеродных нанотрубок наблюдался при расходе 0,45 г/мин и концентрации катализаторов до 20 вес.% в среде гелия при давлении 500 Торр, токе дуги 400 А.

Как показывают исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа, на металлических поверхностях образуются основные типы углеродных структур: аморфный углерод, нанотрубки различной морфологии и графитизированные частицы углерода. Окислительная

термогравиметрия позволяет оценить количество аморфного углерода, нанотрубок и графитовых частиц в саже, поскольку эти фракции окисляются при разных температурных интервалах: аморфный углерод – при 250-400 С, УНТ – при 400-600 С, а графитизированные частицы – при 700-900 С, остающийся после прогрева до 1000 С остаток состоит из оксидов металлов. Образующиеся нанотрубки характеризуются довольно узким распределением диаметров (от 16 до 74 нм в зависимости от условий) и являются преимущественно многостенными с открытыми концами. Чем выше скорость расхода исходной смеси, тем короче нанотрубки, равномернее их топология, меньше дефектов. При использовании гелия образование нанотрубок существенно выше, чем при применении аргона. В случае аргона образуется большое количество аморфного углерода и сфероидальных наночастиц. При давлении гелия 500 Торр при больших расходах и высоком содержании итрия образуются многослойные графеновые структуры, частично покрытые аморфным углеродом. В аргоне при 600 Торр с уменьшением содержания итрия в композиции Ni+Co+Y₂O₃ за тоже время синтеза формируются многослойные графены в окружении графитизированных частиц углерода.

Опыты по испарению сажи в присутствии карбонильного железа в качестве катализатора показали, что при тех же условиях синтеза в атмосфере гелия образуются нанотрубки в виде пространственных спиралей с диаметром от 15 до 100 нм. Некоторые спирали имеют один виток. У других - витки разного размера. В целом продукт синтеза содержит тот же набор дополнительных углеродных структур: аморфный углерод и графитизированный углерод.

При пиролизе углеводородов в плазмотроне постоянного тока в найденных оптимальных условиях (500 Торр гелия или аргона при токе 400А для гелия и 350А для аргона) образуются углеродные структуры, главным образом, в виде двухмерных графеновых плоскостей. В зависимости от материала поверхности в составе продуктов разложения углеводородов наблюдается также образование нанонитей, малодефектных нанотрубок и разветвляющихся нанотрубок (см. рис. 1). В незначительных количествах – аморфный углерод и отдельные графитизированные частицы углерода. На металлических поверхностях мишени (нержавеющая сталь) и коллектора (бронза) - графеновые плоскости и нанотрубки (см. рис. 2).

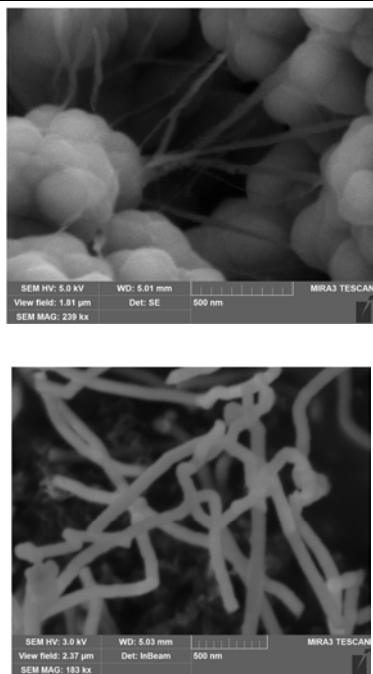


Рис. 1. Морфология нанонитей и нанотрубок на пористом графите при пиролизе углеводорода в гелии.

Термогравиметрический анализ подтвердил отсутствие аморфного углерода и графитизированных частиц. Причем в среде гелия графеновые плоскости крупнее и нанотрубки многостенные.

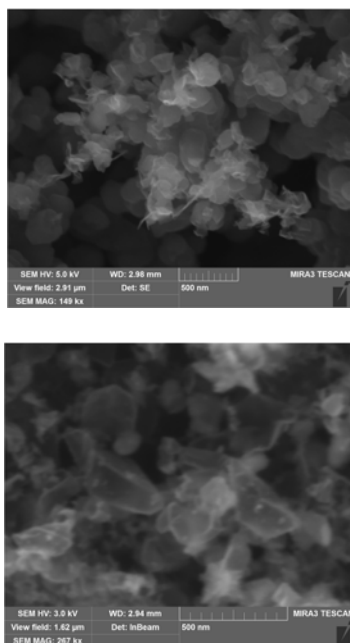


Рис. 2. Морфология синтезируемых графеновых плоскостей при использовании аргона и гелия.

При использовании аргона на подложке из прессованного графита формируются одностенные нанотрубки с большим диаметром по сравнению с нанотрубками, полученными при синтезе из сажи (см. рис. 3).

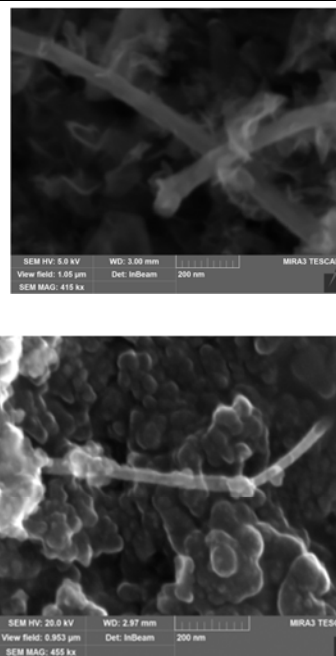


Рис. 3. Морфология одностенных нанотрубок на графитовой подложке при пиролизе углеводорода в аргоне и при испарении сажи в присутствии катализаторов.

Таким образом, показана возможность получения углеродных наноструктур на плазмоструйной установке на основе плазмотрона постоянного тока с конструктивными особенностями, обеспечивающими широкие возможности для развития исследований при испарении углеродсодержащих твердофазных материалов и при пиролизе углеводородов и их последующей конденсации.

В целом получены экспериментальные данные, позволяющие поэтапно масштабировать процесс получения наноструктур желаемой морфологии. Установлена связь структурных и морфологических свойств углеродных наноструктур, получаемых при разложении углеводородов с материалом подложки и ее пористостью. Увеличение пор в графитовой подложке способствует образованию углеродных нанонитей. Выявлена независимость образования графеновых плоскостей от рода плазмообразующего газа. Показано, что введение с мелкодисперсной сажой Fe приводит к формированию спрутообразных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант №12-08-00695.

Библиографический список

1. Раков Э.Г. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 1. С. 41
2. Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh. and Kiselev V.I.. // *Journal of High Temperature Material Process*, 2006. V.10. No2. P.197-206.

Модифицирование полипропилена в плазменно-растворных системах

Modification of polypropylene in plasma-solution systems

Козлов А.С.*, Кузьмичева Л.А., Титов В.А., Липатова И.М.,
Мезина Е.А., Шикова Т.Г.*

Kozlov A.S., Kuzmicheva L.A., Titov V.A., Lipatova I.M., Mezina E.A., Shikova T.G.**

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, E-mail: lak@isc-ras.ru*

** Ивановский государственный химико-технологический университет*

Modification of polypropylene (PP) films in aqueous solutions under the action of gas discharges was under study. Two types of discharges were used: contact discharge in solution volume and atmospheric pressure glow discharge with liquid cathode. In both cases, water contact angle decreased from 89° to $77 - 74^\circ$ with treatment time of 30-60 s. ATR FTIR spectra showed surface oxidation of polypropylene.

Введение

Обработка полимерных материалов в растворах, активируемых действием газового разряда, приводит к модификации поверхности. Так, методами ИК-спектроскопии МНПВО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано образование кислородсодержащих групп на поверхности полиэтилена и полипропилена при их обработке в воде или водных растворах под действием тлеющего и диафрагменного разрядов [1-4]. Следствием накопления полярных групп было улучшение гидрофильности поверхности [5]. Плазменно-растворная обработка полипропиленовых шовных нитей позволила получить хирургический материал с иммобилизованной на поверхности ацетилсалициловой кислотой [6]. Модификация полиэфирных кордных нитей в диафрагменном разряде приводила к заметному увеличению адгезии корда к резине [7]. Улучшение капиллярности суровой хлопчатобумажной ткани и хлопчатобумажных нитей после обработки в плазменно-растворных системах показано в работах [1, 8].

Методика эксперимента

В работе исследовалось модифицирование полипропиленовых пленок под действием разряда, инициируемого в объеме раствора электролита (так называемый, контактный разряд), и при действии тлеющего разряда с жидким электролитным катодом. В последнем случае разряд постоянного тока горел в воздухе над поверхностью раствора, а полимерная пленка находилась в растворе.

Электрическая схема, использованная для возбуждения разряда, и описание свойств контактного разряда в объеме жидкости приведены в [9]. Реактор представляет собой стеклянную колбу с погруженными в раствор диэлектрическими трубками, в которые помещены графитовые электроды, на торцах которых в результате электролиза образуется парогазовый пузырь. Пробой парогазового пузыря приводит к развитию разряда (рис. 1), после чего пузырь «схлопывается». Такой процесс повторяется квазипериодически.

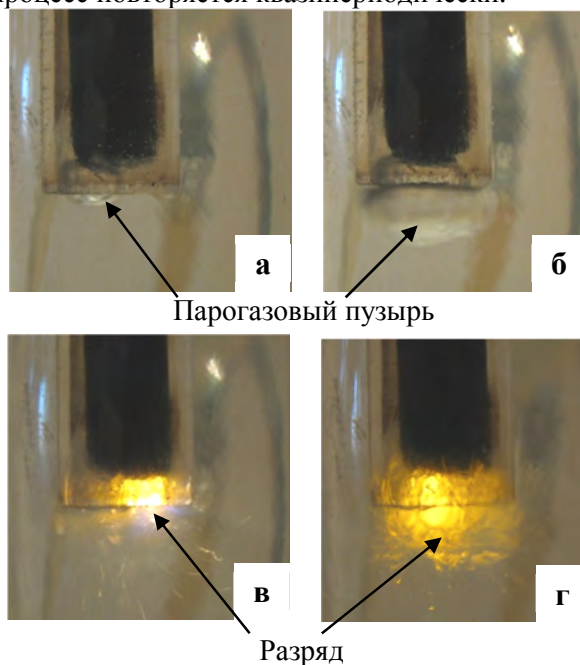


Рис. 1. Развитие контактного разряда в растворе электролита (NaOH) у торцевой поверхности графитового электрода: а, б – образование парогазового пузыря, в, г – разряд.

Образец полипропиленовой пленки размером 65×30 мм закреплялся в виде цилиндра на поверхности стеклянной трубки, погруженной в реактор на равном расстоянии от электродов. Объем раствора составлял 500 мл, начальный ток разряда – 1 А. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки.

Организация тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом подробно рассмотрена в [3, 10]. Образец полипропиленовой пленки помещали в раствор параллельно поверхности раздела газ – жидкость на глубине 2 мм. Раствор играл роль катода разряда постоянного тока, в качестве анода использовали медную проволоку диаметром 1.5 мм, которая располагалась в газовой фазе на расстоянии 3 мм от поверхности жидкости. Ток разряда составлял 20 мА, объем раствора – 25 мл. Время газоразрядной обработки в обоих случаях варьировали от 30 с до 15 мин. Эксперименты проводили с использованием дистиллированной воды и растворов NaOH (0.001 – 0.1 моль/л), HNO₃, HCl, с концентрацией 0.01 моль/л.

Изменение свойств поверхности полимера после плазмохимической обработки характеризовали значениями краевых углов смачивания, которые определяли по дистиллированной воде и глицерину. Регистрировали также спектры МНПВО пленок.

Величины pH и электропроводности растворов измеряли при помощи pH-метра «Аквион И-500» и кондуктометра «inoLab».

Концентрацию H₂O₂ в растворе определяли спектрофотометрическим методом ($\lambda=254$ нм) на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453 и методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с иодид-ионами.

Результаты и их обсуждение

Изменение физико-химических свойств растворов под действием разрядов. При горении разрядов происходит изменение температуры, электропроводности и кислотности растворов, образование и последующие трансформации первичных активных частиц, накопление пероксида водорода и оксидов азота (в случае тлеющего разряда, горящего над поверхностью раствора).

В случае контактного разряда в объеме жидкости, изменение электропроводности не превышает ± 50 мкСм/см, изменение pH составляет ± 0.5 . При горении тлеющего разряда с электролитным катодом (вода, растворы солей) pH раствора уменьшается до 2 за 10 минут, а

увеличение электропроводности составляет ~ 3000 мкСм/см.

Накопление H₂O₂ в растворе под действием разряда, инициируемого в объеме электролита, не превышает 2×10^{-4} моль/л, в то время как при воздействии тлеющего разряда может достигать 1×10^{-2} моль/л. Такого же значения может составлять концентрация азотной кислоты, образовавшейся в растворе под действием тлеющего разряда.

Модифицирование полипропилена под действием контактного разряда в объеме электролита. Исследована кинетика изменения краевого угла смачивания (θ) полипропилена водой и глицерином при действии контактного разряда, инициируемого в растворах кислоты и щелочи. Согласно методикам [11, 12] сделаны оценки поверхностной энергии, ее дисперсионной и полярной составляющих. Примеры кинетических кривых изменения краевого угла, поверхностной энергии, а также ее дисперсионной и полярной составляющих представлены на рис. 2, 3.

Эксперименты показали, что основное изменение угла смачивания наблюдается за первые 30-60 с обработки, в кислоте и в щелочи достигаются близкие значения θ . Основной вклад в изменение смачиваемости дает увеличение полярной составляющей поверхностной энергии.

На рис. 4 показано изменение краевого угла при хранении модифицированных пленок на воздухе. Как и при других способах плазмохимической обработки, результат частично обратим, однако и после 7 суток хранения образцов краевой угол не достигает значений, характерных для исходных немодифицированных пленок.

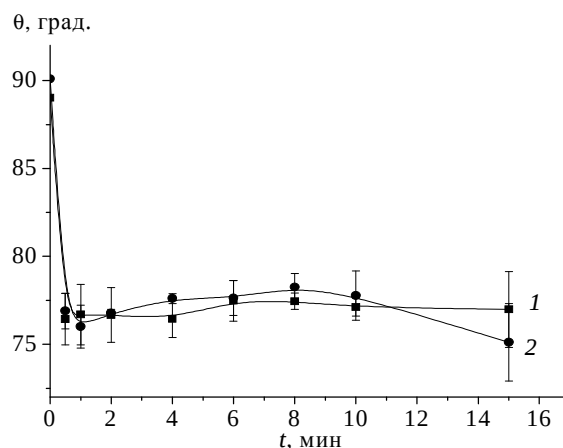


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания полипропилена водой (1) и глицерином (2) от времени обработки. Условия обработки: контактный разряд, 0,01 М NaOH, время хранения образца – 24 часа

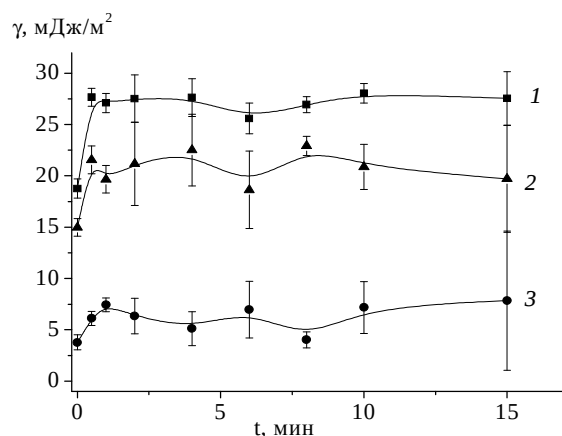


Рис. 3. Изменение поверхностной энергии полипропилена (1), ее полярной (2) и дисперсионной (3) составляющей при обработке полимера под действием контактного разряда в растворе 0.01 М NaOH

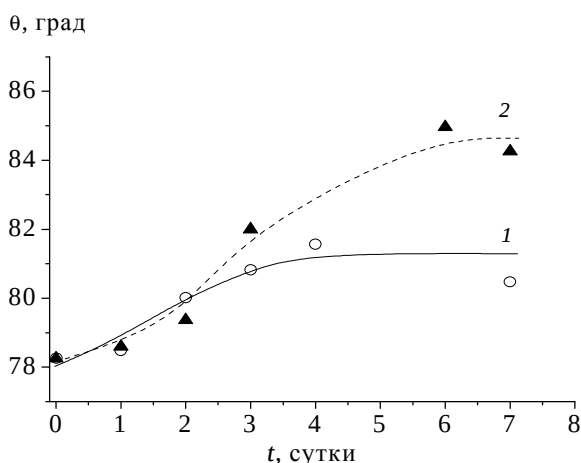


Рис. 4. Изменение краевого угла смачивания полипропилена водой в зависимости от времени хранения образцов на воздухе после обработки контактным разрядом в объеме раствора (1), и разрядом с электролитным катодом (2)

Модифицирование полипропилена под действием разряда с электролитным катодом. В этом случае также основное изменение углов смачивания полимера наблюдается в течение 30-60 с обработки. Увеличение концентрации раствора щелочи сопровождается уменьшением достигаемых углов смачивания (табл. 1).

При хранении обработанных образцов на воздухе угол смачивания увеличивается примерно на 5 градусов за 7 суток (рис 4). Выбор среды для обработки (кислая или щелочная) не влияет на сохранность эффекта модифицирования.

Измерения краевых углов в различных точках на поверхности пленки показали, что эффект обработки уменьшается с расстоянием от центра образца, над которым располагался разряд. Модифицирование наблюдается в

пределах ± 5 мм от места локализации разряда (рис. 5). На рис. 5 величина $\Delta\theta = \theta_0 - \theta$, где θ_0 – угол смачивания исходной пленки, θ – угол смачивания пленки после обработки.

Таблица 1. Углы смачивания полипропилена при обработке тлеющим разрядом ($t = 60$ с) в зависимости от концентрации раствора.

Обрабатываемый раствор	θ , град (вода)	θ , град (глицерин)
Исходный образец	$89,0 \pm 1,1$	$90,1 \pm 1,2$
0.001 М NaOH	$85,5 \pm 0,8$	$82,8 \pm 1,8$
0.01 М NaOH	$78,5 \pm 1,3$	$79,7 \pm 0,1$
0.1 М NaOH	$76,0 \pm 0,6$	$74,5 \pm 1,1$

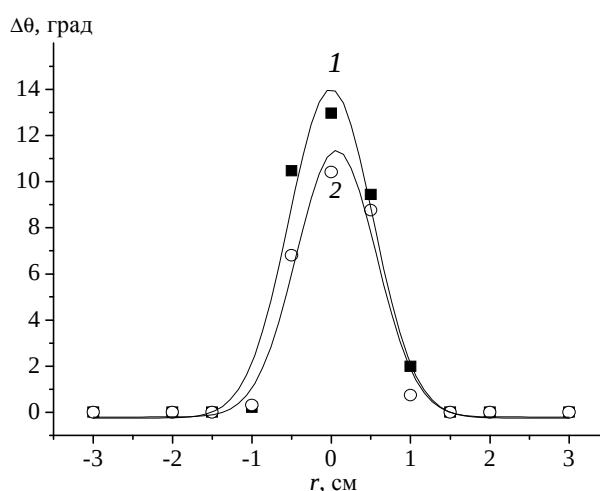


Рис. 5. Изменение краевого угла смачивания полипропилена водой (1) и глицерином (2) в зависимости от расстояния от центра локализации катодного пятна.

В ИК спектрах МНПВО образцов, обработанных с использованием разрядов обоих типов, присутствуют полосы поглощения в области $1745 - 1750 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ в составе сложных эфиров, кетонов); $1640 - 1650 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ ненасыщенных кетонов, альдегидов и оксикетонов); $1540 - 1580 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ в анионах карбоновых кислот).

Модифицирование полипропилена в растворе хитозана под действием контактного разряда. Обработка полипропилена с использованием контактного разряда в 0.015 М растворе соляной кислоты, содержащем 0.2 % хитозана, была использована для иммобилизации хитозана на поверхности полимера. Углы смачивания полипропилена после такой обработки представлены в табл. 2. Взвешивание образцов после плазмохимической обработки в растворе и сушки, а также после промывки образцов показало наличие хитозана

(и его модифицированных производных) на поверхности в количестве $\sim 3 \times 10^{-5}$ г·см⁻². В ИК спектрах МНПВО пленок после обработки присутствуют характеристические полосы поглощения хитозана (рис. 6).

О модификации хитозана в растворе под действием контактного разряда свидетельствуют электронные спектры поглощения растворов.

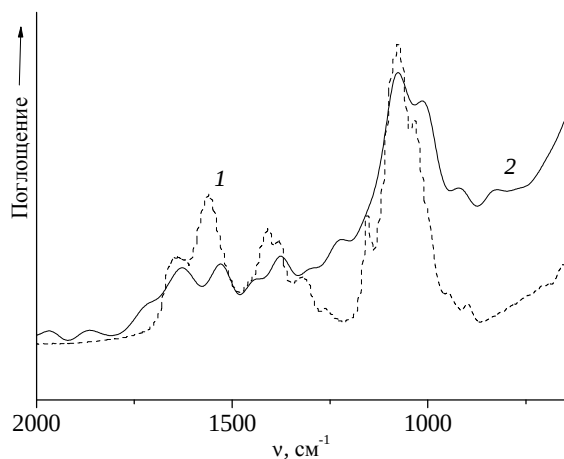


Рис. 6. ИК спектр хитозана (1) и разностный спектр МНПВО пленок полипропилена (2) после плазмохимической иммобилизации хитозана

Таблица 2. Изменение краевого угла смачивания полипропилена водой и глицерином после воздействия торцевого разряда, инициируемого в растворах HCl и HCl+хитозан.

Время обработки, мин	θ, град (вода)	θ, град (глицерин)
0	89,0±1,1	90,1±1,2
0.015 М HCl + 0.2% хитозан		
1	72,2±1,4	77,3±0,6
5	73,5±0,8	80,7±1,2
0.015 М HCl		
1	76,5±1,0	75,6±0,9
5	73,0±0,9	80,6±0,8

Библиографический список

1. Titov V.A., Rybkin V.V., Shikova T.G., Ageeva T.A., Golubchikov O.A., Choi H.S. // Surface and Coatings Technology. 2005. V.199, № 2-3, P. 231-236.
2. Choi H.S., Shikova T.G., Titov V.A., Rybkin V.V. // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 300. № 2. P. 640 – 647.
3. Рыбкин В.В., Шикова Т.Г., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42, № 6. С. 536-539.
4. Joshi R., Friedrich J.; Wagner M. // J. Adhesion Science and Technology. 2011. V. 25. № 1-3. P. 283-305.
5. Titov V.A., Shikova T.G., Rybkin V.V., Smirnov A.S., Ageeva T.A. and Ho-Suk Choi // High Temperature Material Processes. 2006. V. 10. № 3. P. 467 – 478.
6. Голубчиков О.А., Агеева Т.А., Титов В.А. // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. №4. С.166 – 172.
7. Simor M., Cernak M., Krump H., Hudec I.// 13th Symp. on Applications of Plasma Processes. 2001. January 15-21, Bratislava. Slovakia.
8. Nikiforov A. Yu. Leys C. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2006. V. 26. N 4. P.415 – 423.
9. Titova Y.V., Maximov A.I., Stokozenko V.G. // IEEE Transactions on Plasma Science. 2010. Т. 38. № 4 PART 4. С. 933-936.
10. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов, 2004, №4, с. 57-61
11. Kaelble D.H. Physical Chemistry of Adhesion. N.Y.: Wiley Inc. 1971. P.141.
12. Wu S. // Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. 342 p.

Плазмохимическое модифицирование волокнистых материалов в послесвечении разряда атмосферного давления

Plasma modification of fibrous materials in the afterglow of direct current atmospheric pressure glow discharge

Никитин Д.И.

Nikitin D.I.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: trogwar777@list.ru*

Direct current atmospheric pressure glow discharge is a source of non-equilibrium plasma. It can be used for local surface modification of polymer films and natural fibers. The width of treated area on films is ~ 10 mm, on textiles it is ~ 2 mm. Treatment effects were showed by increasing of capillarity of fibers and fabrics. The modification results are comparable in atmospheric pressure plasma and in low-pressure plasma at similar discharge currents and treatment times.

Введение

Плазмохимическое модифицирование полимерных материалов – одно из динамично развивающихся направлений прикладной плазмохимии. С 70-х годов 20 века начались интенсивные исследования и разработки плазмохимических методов модифицирования синтетических и природных полимерных материалов с использованием неравновесной плазмы, генерируемой как в разрядах пониженного давления, так и атмосферного давления (коронном и поверхностно-барьерном). Плазмохимическая технология нашла свое место в текстильной и легкой промышленности, обеспечивая экономичность и экологическую чистоту производственных процессов.

Существуют большие различия в процессах модифицирования пленок и тканей, изготовленных из одного и того же высокомолекулярного соединения. Это связано с пористой структурой изделий из волокнистых материалов. Модифицирование внутренних поверхностей пор включает диффузионную стадию, затрудненную малым диаметром пор. Наиболее сложной является ситуация в случае натуральных целлюлозосодержащих материалов, таких как лен. Такие химико-технологические процессы, как отбеливание льна, реализуются в достаточно жестких условиях окислительных растворов систем. Существует и множество других технологических задач, решение которых требует придания поверхности волокнистых материалов необходимых адгезионных свойств.

Некоторые из отмеченных задач могут быть решены с использованием плазмохимической обработки.

В последние годы проявляется значительный интерес к разработке новых источников плазмы атмосферного давления, пригодных для обработки волокнистых материалов. Одним из таких источников может быть тлеющий разряд атмосферного давления. Цель данной работы – выяснение возможностей и ограничений обработки текстильных материалов (тканей и нитей) на основе льняных волокон в послесвечении тлеющего разряда атмосферного давления в потоке воздуха.

Методики экспериментов

Разряд постоянного тока (10 – 50 мА) возбуждали между анодом – стальной иглой с диаметром отверстия 470 мкм и катодом – пластиной из нержавеющей стали при скорости потока воздуха 116 ± 11 м/с. В отдельных экспериментах разряд возбуждали без потока газа. Образцы обрабатываемых материалов размещали в послесвечении разряда на расстоянии 3 – 5 мм ниже зоны плазмы, время обработки варьировали от 5 до 60 с. Схематичное изображение разряда и его фотография представлены на рис. 1.

Наряду с эффектами обработки материалов регистрировались также спектры излучения разряда и напряжение его горения при различных межэлектродных расстояниях.

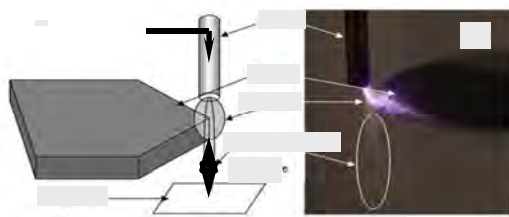


Рис. 1. Конфигурация электродов для возбуждения разряда атмосферного давления (а) и внешний вид разряда (б)

Обработке подвергали суровую льняную ткань, смесовую ткань (хлопок - лен) и льняные нити, а также пленки и нетканый волокнистый материал из полипропилена. Результаты обработки оценивали по кинетике капиллярного подъема воды по ткани, скорости впитывания жидкости нитями, а также по краевым углам смачивания поверхности полипропиленовых пленочных и нетканых волокнистых образцов. Результаты, полученные с использованием разряда атмосферного давления, сравнивали с теми, что достигаются обработкой материалов в послесвечении разряда пониженного давления (30 Па) в воздухе.

Результаты и их обсуждение

Обработка полимерных пленок в послесвечении разряда показала, что характерный размер модифицированной области составляет ~10 мм. Для текстильных материалов (суровой льняной ткани и смесовой ткани) наблюдается еще меньшая ширина модифицированной области ≈ 2 мм (рис. 2). Кроме того, обрабатывался лишь поверхностный слой капиллярно-пористого волокнистого материала без проникновения активных частиц вглубь ткани. Высокая локальность обработки связана с малой диффузионной длиной активных частиц, что обусловлено большой вероятностью рекомбинации или химического взаимодействия с сильно развитой поверхностью ткани и малым коэффициентом диффузии при атмосферном давлении.

Оба текстильных материала до обработки были гидрофобны и приобретали в результате модифицирования гидрофильные свойства: улучшился капиллярный подъем воды. Вероятно, это связано как с появлением дополнительных полярных групп на поверхности, так и с изменением капиллярно-пористой структуры материала в результате процессов травления. Исходный волокнистый состав ткани также влияет на кинетику капиллярного подъема (таблица).

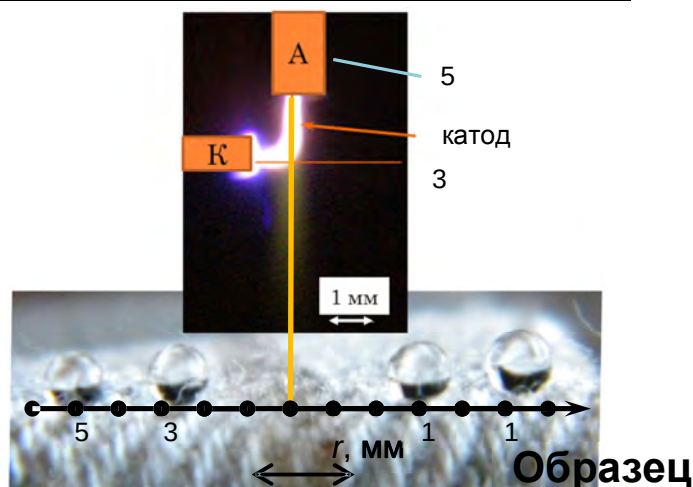


Рис. 2. Капли воды на поверхности обработанной смесовой ткани. Ток разряда 50 мА, время обработки 5 с

Высота капиллярного подъема связана с краевым углом смачивания внутренних стенок капилляров и их радиусами. Кинетику капиллярного подъема принято описывать уравнением

$$h^2 = \frac{\sigma \cdot R \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot t,$$

где h – высота подъема жидкости по капиллярам за время t , σ – поверхностное натяжение жидкости, R – эффективный радиус капилляров, η – вязкость жидкости, $\cos \theta$ – косинус краевого угла смачивания.

Начальные участки кинетических кривых капиллярного подъема (рис. 3) хорошо описываются этим уравнением, поэтому угловой коэффициент α можно использовать для оценки результатов обработки:

$$\alpha = \frac{dh^2}{dt} = \frac{\sigma \cdot R \cdot \cos \theta}{2\eta}$$

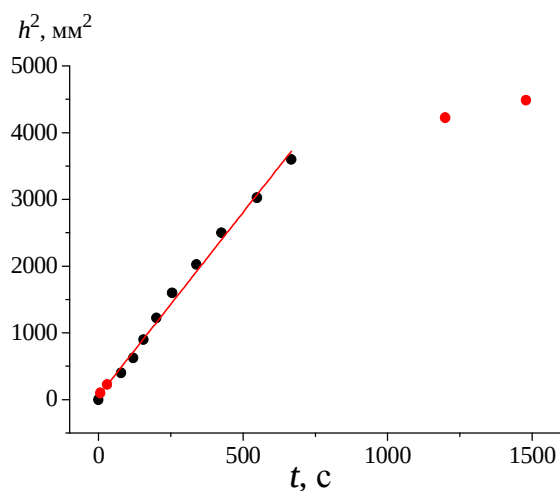


Рис. 3. Зависимость квадрата высоты капиллярного подъема от времени ($\alpha=5,5 \pm 0,2$ мм²/с)

Таблица. Характеристики капиллярного подъема воды для двух материалов, обработанных в послесвечении разряда атмосферного давления

Время обработки, с	Суровая льняная ткань		Смесовая ткань	
	h^*	α , мм ² ·с ⁻¹	h^*	α , мм ² ·с ⁻¹
3	74	66 ± 2	57	5,5 ± 0,2
5	75	103 ± 6	59	9,3 ± 0,9
7	75	103 ± 5	61	12,7 ± 1

Примечание: h^* – предельная высота капиллярного подъема

Представляет интерес сопоставление результатов, достигаемых обработкой в послесвечении разрядов, возбуждаемых при атмосферном и пониженном давлении. Обработка нескольких образцов суровой льняной ткани и смесовой ткани (саржи) в тлеющем разряде при давлении 30 Па и при атмосферном давлении показала, что результаты (предельная высота и скорость капиллярного подъема) сопоставимы (рис. 4).

Наиболее удобно использовать разряд атмосферного давления для обработки нитей и пряжи. На рис. 5 показаны фотографии капель воды после различного времени их нанесения на исходные и модифицированные нити. Полное впитывание наблюдается уже через 3 с после нанесения жидкости на обработанную нить. Время полного впитывания воды уменьшается с ростом длительности обработки (рис. 6).

Обработка в послесвечении разряда приводит к гидрофилизации нетканого волокнистого материала из полипропилена (рис. 7). Угол смачивания водой исходного материала составлял 131 град (рис. 7 а, б), но уже после 10 с обработки уменьшался до 58 град.

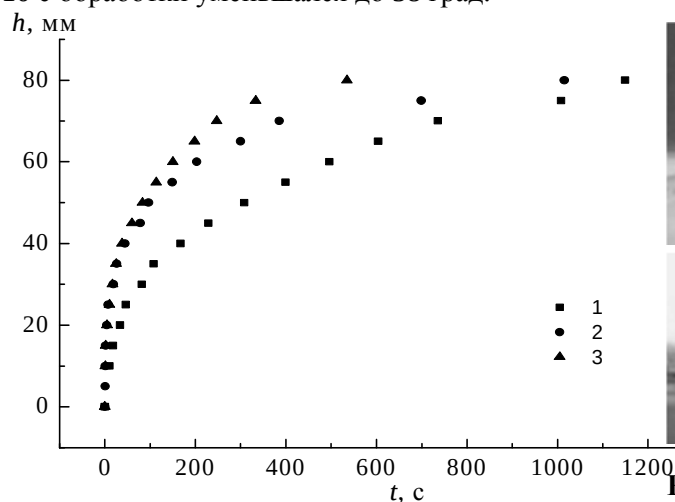


Рис. 4. Кинетика капиллярного подъема воды по суровой льняной ткани после обработки в послесвечении разрядов пониженного (30 Па) давления (1, 3) и атмосферного давления в воздухе (2) при токе 50 мА. $t = 7$ с (1, 2) и 30 с (3)

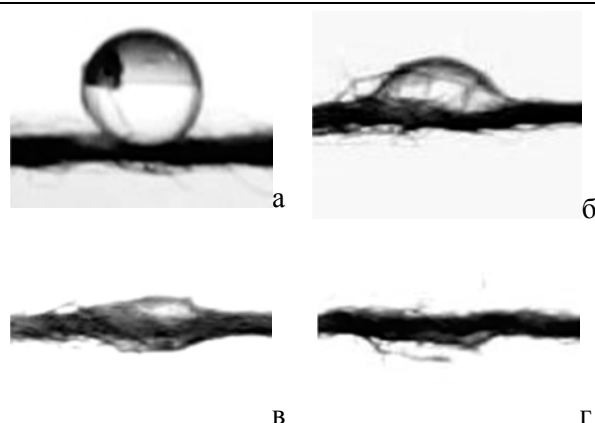


Рис. 5. Капли воды на поверхности льняной нити до обработки (а) и после обработки в послесвечении разряда атмосферного давления в воздухе (б-г). Время после нанесения капли: 5 мин (а), 1 с (б), 2 с (в), 3 с (г).

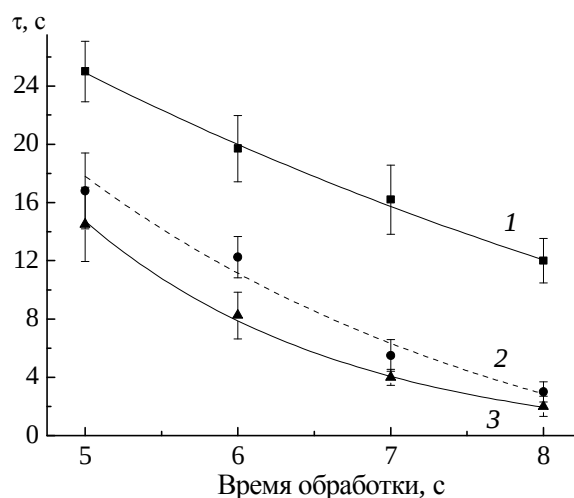


Рис. 6. Время впитывания воды нитями в зависимости от длительности обработки в послесвечении разряда: 1 – лен, 2, 3 – лен – хлопок при различном содержании хлопка.

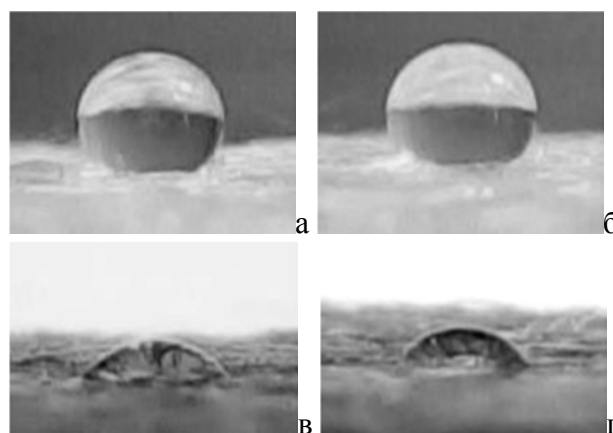


Рис. 7. Капли воды на поверхности нетканого волокнистого полипропиленового материала «Спанбонд» до обработки (а, б) и после обработки в послесвечении разряда (в, г); $i = 50$ мА.

Плазменно-растворная модификация природных целлюлозосодержащих материалов: возможности и перспективы

Plasma-solution modification of native cellulose containing materials: possibilities and prospects

Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Титов В.А.

Titova Yu.V., Stokozenko V. G., Titov V.A.

*Институт химии растворов РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: jvt@isc-ras.ru*

Some effects of native cellulose material treatment by underwater gas discharge were under study. Plasma-solution action was shown to be an effective method for modification of such materials. It provides the attachment of fungicidal properties to fiber materials under treatment, the enhancement of their sorption properties; gas discharge pretreatment makes it possible to decrease processing time in some traditional chemical processes of cellulose material modification.

Введение

Опыт исследований и промышленного применения процессов модифицирования полимерных пленок и текстильных материалов в плазме пониженного давления показал не только перспективность такого подхода, но и его ограничения. В первую очередь эти ограничения связаны с очень высокой химической активностью плазмы, и как следствие, с низкой селективностью действия на обрабатываемый материал. Высокая стоимость вакуумного оборудования и сложность объединения в одном технологическом цикле вакуумных операций с традиционными химическими процессами, которые реализуются в жидких средах, также сдерживают распространение технологий, основанных на использовании плазмы пониженного давления. Все это стимулирует поиск новых плазмохимических методов модификации полимеров. Одним из возможных путей решения проблемы является использование газоразрядной активации химических процессов в растворах. Исследования, выполненные под руководством профессора А.И. Максимова, показали, что использование газовых разрядов атмосферного давления с электролитными электродами позволяет совместить способность плазмы инициировать окислительно-восстановительные реакции с возможностями достижения избирательности процессов в растворах [1, 2]. Такой подход может быть весьма эффективным при модификации целлюлозных полимерных материалов.

В настоящее время на мировом

потребительском рынке завоевывают популярность материалы из разнообразных видов лубяных волокон (джутовое, пеньковое, вырабатываемое из безнаркотических сортов конопли, кенафа, рами и др.). Отличаясь жесткостью, эти волокна до недавнего времени применялись только для производства технического текстиля, веревочно-канатных изделий, теплоизоляционных материалов для строительства. Основным недостатком этих волокнистых материалов является их жесткость, обусловленная высоким содержанием лигнина. Химически связанный с целлюлозой лигнин «армирует» элементарные волокна и скрепляет их в длинные и прочные комплексные пучки. Однако в последние годы многие европейские страны активно используют этот ресурс для создания принципиально новых видов волокон путем модификации исходного сырья. В России работы по созданию технологий получения ценного волокнистого сырья из указанных природных материалов с привлечением методов физико-химических воздействий находятся на стадии поисковых исследований, однако полученные к настоящему времени результаты показали перспективность этого направления. В работах, выполненных в ИХР РАН и направленных на создание основ плазменно-растворной модификации природных целлюлозных материалов с целью получения новых видов сырья для текстильной промышленности, было показано следующее. Сочетание плазмохимической обработки с усовершенствованными традиционными

технологиями может быть эффективным методом делигнификации лубяных волокон [3, 4]. Использование плазменно-растворной обработки обеспечивает выполнение задач, лежащих в основе модифицирования лубяного волокна: удаление лигнина из волокна не менее чем на 50%, распад лубяных пучков на элементарные и тонкие комплексные волокна без значительного повреждения целлюлозной составляющей. Активация химических превращений в лигнине под действием разряда в объеме раствора электролита осуществляется при минимальных количествах химических реагентов, вплоть до использования технической воды. Последующая щелочная обработка волокнистых материалов успешно протекает в растворах с пониженной концентрацией щелочи при трехкратном сокращении длительности процесса без использования специальных делигнифицирующих агентов.

Результаты и их обсуждение

Для модифицирования лубяных материалов использовали газовый разряд, возбуждаемый в объеме раствора электролита, обработку проводили в лабораторном реакторе (рис. 1).

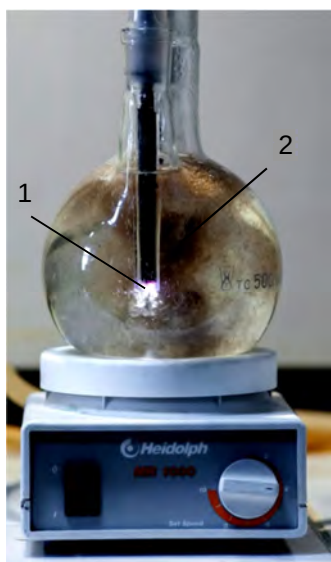


Рис. 1. Обработка целлюлозного материала газовым разрядом в объеме раствора электролита: 1 – плазма, 2 – обрабатываемый материал.

Разряд возбуждался у торцов цилиндрических графитовых электродов диаметром 6 мм, помещенных в стеклянные трубки и погруженных в раствор. Объем раствора составлял 500 – 800 мл, время обработки материалов – 10 – 25 мин, ток разряда – 200 – 400 мА. Температура раствора в процессе обработки составляла 90 – 100°C.

При прохождении тока электролиза в результате газовыделения у поверхности

электродов образуются парогазовые пузырьки, размыкающие электрическую цепь. Электрический пробой газа приводит к появлению нестационарных разрядов и генерации активных частиц как в зоне плазмы, так и в контактирующем с ней растворе.

Исследовались возможности применения плазмохимической обработки для решения следующих задач:

- 1) придание фунгицидных свойств лубяным волокнам;
- 2) получение целлюлозы высокой степени чистоты из «легкой древесины»;
- 3) повышение сорбционной способности целлюлозных материалов.

1. *Придание фунгицидных свойств лубяным волокнам.* Придание фунгицидной активности природным волокнам является важной задачей, поскольку присутствие плесневых грибов и дрожжей на поверхности лубяных материалов, а также в воздухе цехов по их переработке вызывает острые и хронические заболевания работников. В экспериментах использовали образцы суровых (не прошедших никакой предварительной химической обработки) волокон льна (ГОСТ 9394–76) и конопли (ГОСТ 9993–74). После плазмохимической обработки (ПХО) образцы волокон высушивали и хранили на воздухе в течение пяти и десяти суток. Затем проводили микробиологические исследования по методике, описанной в [5]. Смывы с волокон помещали на питательную среду (мясопептонный агар) и термостатировали в течение 48 часов при 37°C. Характер микроорганизмов изучали по морфологическим и культуральным признакам. Для сравнения использовали необработанные льняные и конопляные волокна, а также волокна после кипячения в 0.01 М растворе NaOH в течение 15 мин без плазмохимической обработки.

Результаты микробиологических тестов представлены в табл. 1. Полученные данные показали, что основной вклад в придание фунгицидных свойств волокнистым материалам дает плазмохимическая обработка. Рост плесневых грибов и дрожжей на волокнах льна и конопли практически полностью подавляется уже после 10-минутного воздействия плазмы с использованием в качестве среды как раствора щелочи, так и воды. В то же время кипячение материалов в растворе щелочи без воздействия плазмы не приводит к подавлению роста микроорганизмов. Фунгицидный эффект сохраняется длительное время. Так, степень разрастания тест-культуры *Candida albicans* на поверхности волокон, прошедших ПХО и хранившихся после этого 30 дней в

нестерильных условиях, составила около 50%. Поверхность исходных волокон, как и волокон после традиционной химической обработки, зарастала грибом на 100%

Фунгицидный эффект обработки может быть обусловлен несколькими факторами. Во-первых, это непосредственное действие активных агентов плазмы (заряженных частиц, квантов УФ излучения и радикалов) на микроорганизмы. Во-вторых, гибель микрофлоры может быть вызвана реакциями радикалов OH , $\text{HO}_2^{\cdot}$ и пероксида водорода, которые образуются в жидкой фазе под действием разряда [1, 2]. В-третьих, нельзя

исключить фунгицидное действие соединений фенольного типа, формирующихся на поверхности обрабатываемого материала в результате окислительной деструкции лигнина и молекул целлюлозы [4, 6].

Таким образом, выполненные исследования показали, что плазмохимическая обработка не только ведет к структурно-химическим изменениям целлюлозы и повышает эффективность делигнификации льняных и конопляных волокон, но и является эффективным инструментом для придания природным волокнам фунгицидных свойств.

Таблица 1. Результаты микробиологических испытаний лубяных волокон

Режим обработки	Наблюдавшийся эффект
Льняное волокно	
Без обработки	Сплошной рост микрофлоры (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
Кипячение в 0.01 М NaOH, 15 мин	Заращение отдельных участков образца (~30%) колониями микроорганизмов (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Полное отсутствие колоний микроорганизмов
ПХО, 15 мин, вода, 0,2 А	Одна колония кистевидной плесени
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,4 А	Полное отсутствие колоний микроорганизмов
ПХО, 10 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, хранение на воздухе 10 дней	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы
Конопляное волокно	
Без обработки	Сплошной рост микрофлоры (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
Кипячение, 15 мин, 0.01 М NaOH	Заращение отдельных участков образца (~30%) колониями микроорганизмов (плесневые грибы, дрожжи, кокки)
ПХО, 10 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, 0,2 А	Полное отсутствие колоний микроорганизмов
ПХО, 15 мин, 0.01 М NaOH, , 0,2 А хранение на воздухе 10 дней	Отсутствие плесневых грибов и дрожжей, присутствие единичных колоний микроорганизмов кокковидной формы

2. Получение целлюлозы из «легкой древесины». Разработка новых способов выделения высококачественной целлюлозы из ранее не используемого грубого волокна и стеблей лубяных однолетних культур (так называемой «легкой древесины») в настоящее время является весьма актуальной задачей. В экспериментах использовали льняную костру и волокно, выделенное из стеблей масличных сортов льна. Содержание лигнина в исходных образцах составляло 29,4 и 7,3% соответственно. Плазменно-растворную обработку проводили в 0.01 М растворе HNO_3 . После этого образцы материалов обрабатывали в соответствии со

стандартным технологическим регламентом (в 5%-ном растворе азотной кислоты при 100°C) волокно – 1,5 часа, льняную костру – 2 часа. Последующие операции щелочной экстракции, промывки и беления пероксидом водорода проводили по стандартным методикам. Для контроля использовали образцы целлюлозы, полученные без плазмохимической обработки сырья. Выход целлюлозы определяли по массе высушенного продукта, степень полимеризации – по вязкости растворов полученной целлюлозы в фосфорной кислоте, содержание остаточного лигнина – сернокислотным методом. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты плазмохимической обработки льноматериалов

Результаты обработки	Сырье			
	Волокно масличного льна		Льняная костра	
	I	II	III	IV
Выход целлюлозы, %	63.2	64.9	41	42.8
Остаточный лигнин, %	2.6	2.4	15	11.2
Степень полимеризации целлюлозы	830	690	700	640

I – получение целлюлозы стандартным методом (азотнокислая варка 3 час);

II – получение целлюлозы с использованием предварительной ПХО (20 мин) и последующей азотнокислой варки (1.5 час)

III – получение целлюлозы стандартным методом (азотнокислая варка 4 час);

IV – получение целлюлозы с использованием предварительной ПХО (20 мин) и последующей азотнокислой варки (2 час)

На окончательной стадии обработки материала – отбеливании – происходит практически полное разрушение лигнина, что позволяет получить высококачественную целлюлозу с остаточным содержанием лигнина не выше 0.2 %. Подчеркнем, что ПХО позволила сократить длительность термической обработки в растворе азотной кислоты в два раза и получить при этом целлюлозу высокого качества.

3. *Повышение сорбционной способности целлюлозных материалов.* Изучалось влияние плазмохимической обработки на сорбционную способность льняного и конопляного волокна. Суровое волокно обрабатывали в плазменно-растворной системе (0.01 М раствор NaOH): лен в течение 15 мин, коноплю – 20 мин, после чего проводили стандартные технологические операции (отварку и беление). Отварку осуществляли при пониженном в два раза, по отношению к технологическому регламенту, содержании щелочи. Полученное таким образом волокно окрашивали красителями различных классов: метиленовым голубым (катионным), прямым ярко-голубым и активным бирюзовым, контролируя количество красителя, оставшегося в красильной ванне. Для сравнения использовали волокно, подготовленное к крашению в соответствии с технологическими регламентами. В случае прямого красителя эффект ПХО оказался незначительным (выборка красителя из раствора увеличилась лишь на 0.3%) При использовании катионного красителя эффект составил ~4%, а активного красителя – 18%. Самый большой эффект плазмохимической обработки наблюдался для красителей, закрепление которых на волокне обеспечивается химическим взаимодействием с целлюлозой. Как показали эксперименты, в результате ПХО в молекулах целлюлозы образуются карбоксильных группы, взаимодействие с которыми и обеспечивает связывание

дополнительного количества красителя. Кроме того, необходимо учитывать, что при плазмохимической обработке наблюдается расщепление комплексных волокон на элементарные, что приводит к развитию капиллярно-пористой структуры материала [4].

Таблица 3. Содержание карбоксильных групп в целлюлозе

Вид целлюлозы	Количество карбоксильных групп, %	
	до ПХО	после ПХО
Льняная	0.08	0.12
Конопляная	0.09	0.13

Библиографический список

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. **2004**. 496 с.
2. Максимов А.И., Никифоров А.Ю. // Химия высоких энергий. Т. 41. № 6. **2007**. С. 513.
3. Titova Yu.V., Stokozenko V.G., Maximov A.I. // IEEE Transactions on Plasma Science. **2010**. V. 38, № 4. P.933 – 936.
4. Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Неманова Ю.В., Максимов А.И. // Химия высоких энергий. **2012**. Т. 46. № 5. С. 412
5. Нетрусов А.И. и др. // Практикум по микробиологии. М.: Издательский центр «Академия». 2005. 608 с.
6. Ignat I., Radu D., Volf I., Pag A, Popa. V. // Cellulose Chem. Technol.. **2013**. V. 47. N 5-6. P. 387.

**Синергетика и терапевтические эффекты смеси газов,
образующихся в высокотемпературной плазме**
Synergy and therapeutic effects of gas mixtures forming in low temperature plasma

В.Н. Василец*, А.Б. Шехтер**

V.N. Vasilets, A.B. Schechter

**Филиал Института энергетических проблем химической физики*

РАН им В.Л. Тальрозе, vnvasilets@yandex.ru

142432, г. Черноголовка пр-т. Академика Семёнова 1/10

*** Первый Московский Медицинский Университет им. И.М. Сеченова*

119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

At high temperatures realized in the arc discharge (2000 – 4000K) in humid air highly reactive radical species like atomic oxygen (O), hydroxyl radicals (OH) and atomic hydrogen (H) are formed in addition to NO and other nitrogen and oxygen containing species. We have calculated the concentrations of the radicals O, OH, H etc. in the hot plasma and estimated the additional products formed in plasma gas after cooling to the room temperature (NO, NO₂, H₂, H₂O₂). Possible enhancement of medical and biological effects of plasma gas containing NO due to the synergy effects of NO/H₂O₂ and NO/O₂ is discussed.

1. Введение

Оксид азота (NO) является сигнальной молекулой, которая играет важную роль в различных физиологических процессах, включая процессы восстановления тканей и заживления ран. [1]. Известно, что процесс заживления ран всегда сопровождается значительным ростом концентрации окиси азота в заживляемой ткани. Этот факт позволяет использовать различные источники газового NO для ускорения процессов заживления ран. Действительно, газообразный NO, генерируемый в числе прочих активных частиц в воздушной плазме, может оказывать существенное влияние на биоактивность молекул NO, выполняющих регуляторные функции внутри организма при воздействии его на ткани. Ранее нами было показано, что плазменные источники, генерирующие смеси газов, содержащих NO, могут быть использованы для лечения ряда заболеваний [2]. Однако, детальный механизм терапевтического воздействия плазменного газа, содержащего NO, всё ещё остаётся под вопросом. В частности неясно насколько плазменный газ, содержащий NO, может быть более активен в медицинских применениях, чем чистый NO из баллона. Какую роль играют другие биологически активные компоненты, которые могут присутствовать в плазменном газе?

В данной статье нами были проведены расчёты кислород- и азот- содержащих

биологически активных частиц, образующихся в плазме при температурах 2000 – 4000K во влажном воздухе, таких как оксид азота, атомарный кислород, гидроксильный радикал, атомарный водород и др. Рассмотрены процессы рекомбинации и тушения активных частиц при охлаждении горячего плазменного газа до комнатной температуры и формирования конечной газовой смеси, используемой для различных терапевтических применений. Обсуждаются возможные синергетические эффекты при одновременном воздействии на ткани нескольких плазменных компонент.

2. Расчёт плазменных компонент

Расчёт концентраций плазменных компонент в зависимости от температуры газа проводили с использованием программного обеспечения Chemical Workbench 4.1. <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>). Результаты расчётов представлены на рисунке 1. Показано, что в данном диапазоне температур (300 – 5000K) в наибольших концентрациях образуются радикалы NO, O, H и OH, а также стабильные молекулы H₂ и NO₂ в дополнение к уже имеющимся компонентам исходной воздушной смеси N₂, O₂, H₂O и Ar. Концентрации O > H > OH для дугового разряда в воздухе при максимальной влажности (2% H₂O) при температуре 3500K сравнимы с концентрацией NO, однако, более чем на 3

порядка величины превышают концентрацию NO_2 .

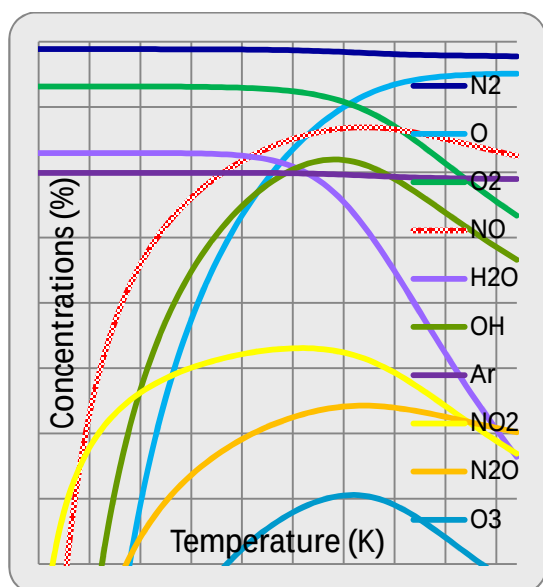


Рис.1. Расчёт концентраций компонент воздушной плазмы в зависимости от температуры.

Количественные данные для указанных выше основных компонент плазмы при температуре 3500K приведены в таблице 1.

Таблица 1. Концентрации основных компонент воздушной плазмы при $T=3500\text{K}$

Компонента плазмы ($T=3500\text{K}$)	Концентрация, %
N_2	67,0
O_2	9,1
H_2O	0,15
Ar	0,89
H	1,8
N	0,018
O	15,0
OH	1,3
NO	4,9
H_2	0,092
NO_2	0,0014

Для сохранения высокой концентрации терапевтически активного NO в плазменном потоке при охлаждении до комнатной температуры необходимо использовать экстремально высокие скорости охлаждения (10^7 - 10^8K/c) чтобы предотвратить рекомбинацию

NO в реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Однако, даже при такой высокой скорости охлаждения, не удаётся избежать рекомбинации радикалов OH, что приводит к формированию в конечной смеси значительной концентрации H_2O_2 в реакции $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$.

3. Синергетика и терапевтические эффекты

Из приведенных выше результатов расчёта следует, что кроме достаточно высокой концентрации NO (до 5%) в плазменном газе при охлаждении его до комнатной температуры присутствуют также в достаточно высоких концентрациях биологически активные молекулы H_2O_2 , NO_2 и др. Из литературы известно, что медицинские и терапевтические эффекты газового NO могут быть существенно усилены присутствием молекул H_2O_2 и O_2 в терапевтической смеси. В частности показано, что синергетический эффект при воздействии пар газов $\text{NO}/\text{H}_2\text{O}_2$ и NO/O_2 проявляется в процессах регуляции апоптоза клеток, усилении антимикробной функции макрофагов и повышении эффективности лечения первичной лёгочной гипертензии [3-6]. Присутствие H_2O_2 и NO_2 в газовой смеси может независимо усиливать антимикробную активность плазменного газа, что также благоприятно сказывается на процессе лечения сложных ран.

4. Выводы

В связи с вышесказанным можно ожидать, что терапевтическая активность многокомпонентного плазменного газа может быть значительно выше, чем активность чистого NO при той же концентрации в силу синергетических эффектов $\text{NO}/\text{H}_2\text{O}_2$ и NO/O_2 и дополнительного антимикробного действия H_2O_2 и NO_2 .

Литература

1. Ignarro L.J., // *Nitric Oxide: Biology and Pathology*, **2009**. Academic Press, 2nd Edition.
2. Fridman G., Friedman G., Gutsol A., Shekhter A.B., Vasilets V.N., Fridman A. // *Plasma Processes and Polymers* **2008**, v.5, p. 503-533.
3. Farias-Eisner R., Chaudhuri G., Aeberhard E. and Fukuto J. M. // *J. Biol. Chem.*, **1996**, v. 27, p.6144
4. Kotamraju S., Tampo Y., Keszler A., Chitambar C. R., Joseph J., Haas A L. and Kalyanaraman, B. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, v. 100, p. 10653-8.
5. Yoshioka Y., Kitao T., Kishino T., Yamamuro, A., and Maeda, S. // *J. Immunol.*, **2006**, v.176, p. 4675-81.
6. Pacelli R., Wink D. A., Cook J. A., Krishna M. C., DeGraff, W., Friedman, N., Tsokos, M., Samuni, A. and Mitchell, J. B. // *J. Exp. Med.*, **1995**, v.182, p.1469-79.

Исследование морфологии и микроструктуры плёнок на основе кремнийорганических лаков и эмалей на поверхности текстолита в зоне его электрического пробоя

Study of morphology and micro structure of films based on silicon-organic lacquers and enamels on the textolite surface in a zone of its electric breakdown

Андреев В.В.

Andreev V.V.

*ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»
428015, г. Чебоксары, Московский пр., 15, E-mail: andreev_vsevolod@mail.ru*

In the zone of electrical breakdown the microstructure and morphology of applied on the textolyte surface films on the base of organosilicone varnishes and enamels was investigated.

Введение

Диэлектрический барьерный разряд (ДБР) широко применяется в современных технологиях. Так, плазменные и плазмохимические технологии, основанные на генерации неравновесной низкотемпературной плазмы в ячейках ДБР, могут быть эффективными в методах плазменного (так называемого «сухого») травления и в технологиях формирования поверхностных слоев с заданными характеристиками [1], в методах направленного изменения физико-химических свойств поверхностных слоев материалов [2, 3]. Кроме того, приповерхностная плазма привлекает значительный интерес в разработках технологий управления высокоскоростными потоками воздуха, обтекающими движущиеся в воздухе объекты, путём воздействия на характеристики пограничного слоя с помощью электрических разрядов [4]. Плазмохимические реакторы на основе ДБР широко используются в качестве промышленных озонаторов [5- 8].

Наиболее уязвимым элементом в ячейке ДБР является диэлектрик (барьер) и он, как правило, первым выходит из строя. Это связано с тем, что барьер испытывает разрушительное воздействие как электрического поля, так и микроразрядов. Кроме того, в плазмохимических генераторах озона на основе ДБР вследствие того, что озон является сильным окислителем, в разрядной камере происходит интенсивный износ её элементов, в том числе диэлектрика.

Одним из способов повышения долговечности генераторов низкотемпературной плазмы является разработка новых диэлектрических материалов, способных противостоять разрушительному воздействию

вышеперечисленных факторов.

В данной работе исследована микроструктура и морфология нанесённых на поверхность текстолита плёнок на основе кремнийорганических лаков и эмалей в зоне электрического пробоя.

Экспериментальная часть

В работе воздействию электрических разрядов в ячейке ДБР при атмосферном давлении в воздухе подвергались пластины из текстолита толщиной 0,5 мм и размером 10х10 см, на поверхность которых были нанесены плёнки, приготовленные на основе термостойкого лака КО-85, а также термостойкой эмали «Церта» с добавками различных порошков (в частности, Al_2O_3 , TiO_2). Лак КО-85 представляет собой смесь раствора модифицированных кремнийорганических смол и глифталевого лака в ароматических и алифатических растворителях. Термостойкая эмаль «Церта» является суспензией алюминиевой пудры или черного термостойкого пигмента, полифенилсилоксановой смолы, микроталька в растворе толуола и бутилацетата.

В разрядной ячейке на металлические электроды диаметром 1,5 мм, расположенные перпендикулярно к поверхности текстолита, подавалось электрическое напряжение с действующим значением 7 кВ и с частотой 50 Гц. Воздействие электрических разрядов продолжалось до тех пор, пока не происходил пробой текстолита.

Микроструктура образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем

напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии 8- 15 мм. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [9]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего клея и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 13 нм при помощи метода магнетронного распыления, описанного ранее [10]. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [10].

Было осуществлено EDX-SEM исследование образцов и их картографирование с помощью энерго- дисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max. Перед измерением образцы были покрыты тонкой пленкой углерода (13 нм) с помощью углеродного напылителя Cressington 208.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены FE-SEM-изображения нанесённой на поверхность текстолита плёнки на основе термостойкой жёлтой эмали «Церта» (с небольшой добавкой порошкообразного TiO_2) в окрестности точки его электрического пробоя (сверху) и на расстоянии 1 см от этой точки (снизу). Как видно из рис.1, по мере удаления на поверхности от точки пробоя текстолита, покрытого плёнкой, наблюдается мелкомасштабная микроструктура плёнки (см. нижний снимок). В областях, расположенных в окрестности точки пробоя диэлектрика, в наблюдающейся микроструктуре плёнки больше имеется более крупных образований.

Таблица 1. Элементный состав в окрестности зоны электрического пробоя диэлектрика

Элементы	Атомные доли, %			
	1	2	3	4
O	61,6	82,2	65,8	74,3
Al	32,0	0,6	28,2	0,4
Ca	3,0	14,2	4,1	21,4
Si	2,9	0,5	0,6	0,3
Ti	0,4	2,0	1,1	2,8
Cr	0,1	0,3	0,1	0,4
Pb	-	0,2	0,1	0,4

Элементный состав в точках, близлежащих к зоне электрического пробоя диэлектрика, определённый в результате EDX-SEM исследования образцов, представлен в таблице 1. Результаты аналогичного исследования в точках, отстоящих на расстояния порядка 1 см от зоны электрического пробоя диэлектрика, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Элементный состав на расстояниях порядка 1 см от зоны электрического пробоя диэлектрика

Элементы	Атомные доли, %			
	1	2	3	4
O	74,1	75,6	73,8	69,8
Al	3,1	9,9	1,9	0,5
Ca	20,0	12,5	19,4	25,2
Si	0,2	0,5	0,4	0,3
Ti	1,1	1,1	3,5	3,0
Cr	0,7	0,2	0,5	0,6
Pb	0,8	0,2	0,5	0,6

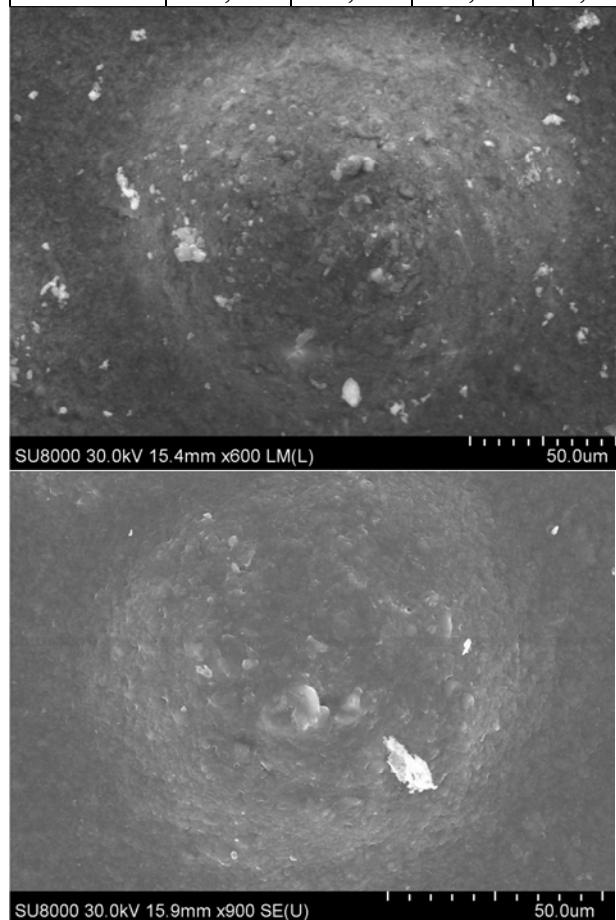


Рис. 1. FE-SEM- изображения нанесённой на поверхность текстолита плёнки (на основе эмали «Церта» с небольшой добавкой порошкообразного TiO_2) в окрестности точки его электрического пробоя (сверху) и на расстоянии 1 см от этой точки (снизу)

На рис.2 также в окрестности точки электрического пробоя текстолита, покрытого плёнкой из термостойкого лака КО-85 с добавкой порошкообразного Al_2O_3 , имеется меньше мелкомасштабных микроструктур. Таких микроструктур по мере удаления на поверхности от точки пробоя текстолита (с нанесённой на него плёнкой) становится больше. Элементный состав в точках, близлежащих к зоне электрического пробоя диэлектрика, и в точках, отстоящих от этой зоны на расстояния

порядка 1 см, представлен в таблицах 3 и 4 соответственно.

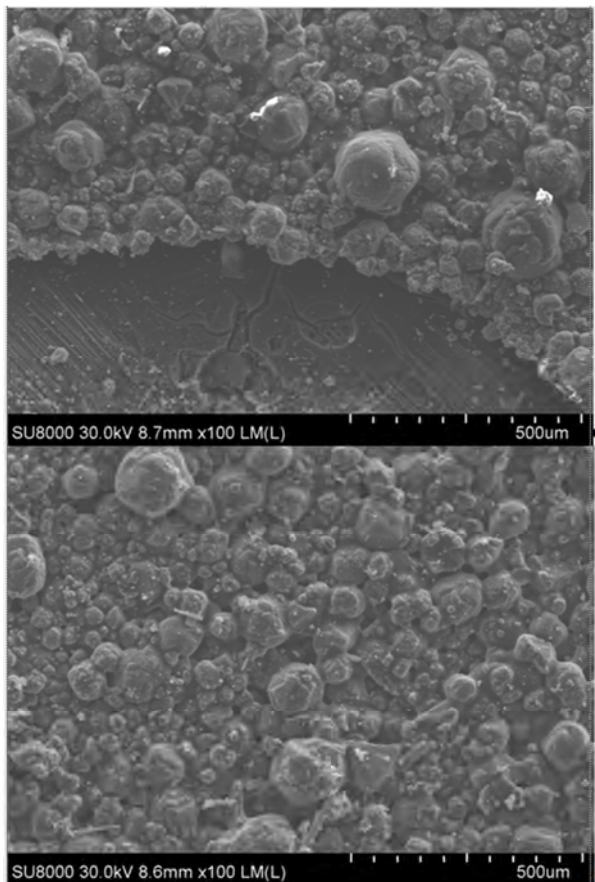


Рис. 2. FE-SEM- изображения нанесённой на поверхность текстолита плёнки (на основе лака КО-85 с добавкой порошкообразного Al_2O_3) в окрестности точки его электрического пробоя (сверху) и на расстоянии 1 см от этой точки (снизу)

Таблица 3. Элементный состав в окрестности зоны электрического пробоя диэлектрика (текстолита)

Элементы	Атомные доли, %					
	1	2	3	4	5	6
O	63,5	46,5	71,8	53,3	56,2	59,1
Al	31,8	45,6	26,0	42,9	43,6	38,5
Ca	0,8	1,5	0,4	0,3	0,1	0,4
Si	3,5	5,8	1,7	1,9	-	1,8
Ti	0,4	-	0,1	1,4	-	0,2
Cl	-	0,3	-	-	-	-
As	-	0,2	-	-	-	-
K	-	0,1	-	-	0,1	-
S	-	-	-	0,2	-	-

Таблица 4. Элементный состав на расстояниях порядка 1 см от зоны электрического пробоя диэлектрика (текстолита)

Элементы	Атомные доли, %					
	1	2	3	4	5	6
O	67,4	68,5	66,7	76,1	61,9	78,8
Al	26,8	14,0	23,5	14,1	38,0	13,3
Ca	0,6	4,8	0,8	0,3	0,1	2,0
Si	2,7	1,7	-	6,1	-	3,4
Ti	0,2	1,4	-	0,1	-	0,2
Cl	0,4	-	-	0,8	-	0,2
Pb	-	1,0	-	-	-	-
Na	-	1,4	-	1,0	-	1,6
Mn	0,3	0,6	-	-	-	-
Fe	1,6	6,2	4,5	0,1	-	0,1
Cr	-	0,4	-	0,1	-	-
As	-	-	4,5	-	-	-
S	-	-	-	0,8	-	0,3
Mg	-	-	-	0,4	-	-
K	-	-	-	0,1	-	0,1

Заключение

Автор благодарит отдел структурных исследований ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Библиографический список

1. Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Мышевский И.С., Юркова А.П. // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, **2012**. Т. 14. №1(2). С. 577.
2. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // *УФН*, **2005**. Т. 175. Вып. 5. С. 515.
3. Погребняк А.Д., Кислицин С.Б., Комаров Ф.Ф. и др. // *Поверхность*, **2009**. №1. С. 96.
4. Шибков В.М., Александров А.Ф., Ершов А.П. и др. // *Физика плазмы*, **2005**. Т. 31. №9. С. 857.
5. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. *Физическая химия озона*. М.: Изд-во МГУ, 1998.
6. Андреев В.В., Васильева Л.А., Кравченко Г.А., Пичугин Ю.П., Филиппов В.Г. // *Нелинейный мир*, **2009**. Т. 7. №11. С.811.
7. Андреев В.В., Васильева Л.А., Матюнин А.Н., Пичугин Ю.П. // *Прикладная физика*, **2011**. №1. С.52.
8. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. *Физическая химия барьерного разряда*. М.: Изд-во МГУ, 1989.
9. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С. и др. // *Успехи химии*, **2013**. 82. С. 648.
10. Кашин А.С., Анаников В.П. // *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2011**. №12. С. 2551.

Исследование поверхности GaAs после плазменного травления в смесях HCl/Ar, Cl₂, H₂ методом АСМ

Study of GaAs surface after plasma etching in mixtures of HCl/Ar, Cl₂, H₂ by AFM

Дунаев А.В., Алякин Д.А.

Dunaev A.V., Alyakin D.A.

*НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов
Ивановского государственного химико-технологического университета
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7
E-mail: dunaev-80@mail.ru*

Chlorine containing plasma and its mixture with molecular and inert gases is often used for the formation of topology on a semiconductor surface. In this article, a comparative study of the semiconductor structure surface quality after plasma chemical etching in HCl/Ar, Cl₂, H₂ mixtures was carried out. The high etching rate in chlorine leads to many undesirable effects, while hydrogen chloride plasma and its mixtures allows to run the etching with better uniformity and purity of the process. Nevertheless, samples surface quality control remains an urgent task of modern electronics. In this paper, the samples surface control was carried out by atomic force microscope Solver - P47Pro.

Введение

Очевидно, что технологический процесс производства современной электроники требует размерного структурирования поверхности подложек для получения заданного топологического рельефа высокого разрешения. Решение этой задачи возможно лишь методами плазменного травления. Неравновесная низкотемпературная плазма хлороводорода и его смесей применяется в технологии электроники для очистки и «сухого» травления поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев ИМС. В качестве образца использовался GaAs, который является одним из перспективных материалов электроники будущего и служит основой широкого спектра высокочастотных быстродействующих приборов [1].

Вследствие высокой интегральной плотности современных изделий электроники требования к качеству поверхности после обработки в плазме очень высоки. В настоящее время в качестве плазмообразующей среды используются галогенсодержащие газы, в частности смеси на основе Cl₂ [2, 3]. Главным недостатком плазмы хлора является низкая анизотропия, вызванная её высокой активностью, что приводит к существенному ухудшению рельефа поверхности после обработки. На практике для плазмообразующей травящей среды редко используют только

хлорсодержащие газы. Обычно это многокомпонентные смеси. В частности инертные газы могут выступать как в качестве просто газов-разбавителей, так и источников ионов для ионной бомбардировки поверхности в целях дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия.

При всем вышесказанном остается вопрос о методах контроля поверхности полупроводника после операции травления. С точки зрения исследования рельефа, одной из наиболее перспективных является атомно-силовая микроскопия (АСМ), главными достоинствами которой являются: возможность получения достоверных данных о высоте микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур, снижающих достоверность результатов, возможность получения нанометрового разрешения на воздухе и т. д.

В наших работах [4, 5] было проведено сравнительное исследование кинетики и механизмов плазмохимического травления GaAs в Cl₂ и HCl при одинаковых внешних параметрах разряда. Установлено, что в обеих системах характер изменения скорости травления при варьировании тока разряда и давления газа согласуется с изменением плотности потока атомов хлора на обрабатываемую поверхность. Плазма HCl характеризуется более низкими скоростями травления GaAs (например, в 3 раза по сравнению с плазмой Cl₂ при $p = 80$ Па, $i_p = 40$

мА), но обеспечивает значительно меньшую шероховатость поверхности после обработки. Последнее может быть отнесено к реакциям атомов водорода.

Для экспериментального исследования взаимодействия плазмы HCl и его смесей с молекулярными и инертными газами с GaAs в условиях тлеющего разряда постоянного тока использовался цилиндрический проточный плазмохимический реактор (внутренний диаметр $d = 3.4$ см, длина зоны разряда $l = 40$ см). В качестве внешних параметров разряда выступали ток разряда ($i_p = 10\text{--}60$ мА) и давление ($p = 100$ Па) плазмообразующего газа. Для получения HCl был использован химический метод, основанный на реакции между хлористым натрием и серной кислотой [6]. В качестве компонента газовой смеси в работе использовался аргон, водород и хлор. Аргон брали из баллонов с маркой "чистый" (МРТУ 51-77-66), содержание основного газа не менее 99.985%. Для получения водорода использовался метод, в основе которого лежит химическая реакция между Zn и HCl, реакция проводилась в аппарате Кипа [6]. Хлор получали термическим разложением хлорной меди в вакууме [6]. Чистота газов предварительно контролировалась по спектрам излучения разряда, измерение давления газа проводили U-образным масляным манометром.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм). Образцы располагались в области положительного столба разряда, на уровне стенки реактора. Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50×50 мкм. Минимальный шаг сканирования 0.006 нм.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления. В работах [4, 7] говорилось, что плазма хлороводорода позволяет получать полирующее травление GaAs, обеспечивая лучшую равномерность и чистоту процесса за счет эффективного удаления окислов и загрязнений атомарным водородом. Данный эффект видно на микрофотографиях поверхностей, представленных в вышеуказанных статьях.

На рис. 1 представлен скан поверхности GaAs после 5 минут обработки в чистом хлороводороде. Как можно видеть, даже в условиях безмасочного травления после проведения процесса травления поверхность образца остается относительно ровной. Показатель средней квадратичной шероховатости составляет ($\sigma \sim 120$ нм). Для нетравленных образцов арсенида галлия этот показатель в среднем составлял ~ 10 нм.

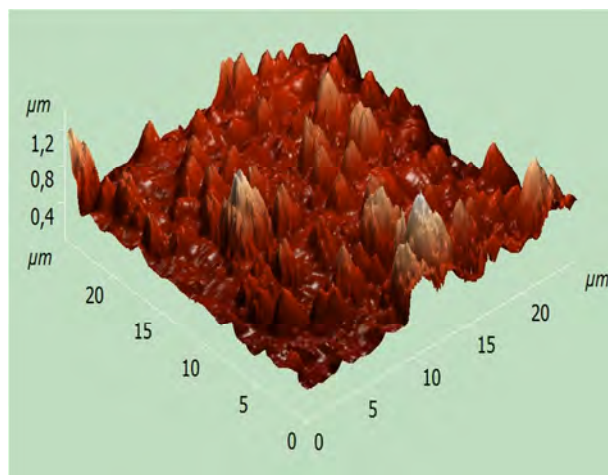


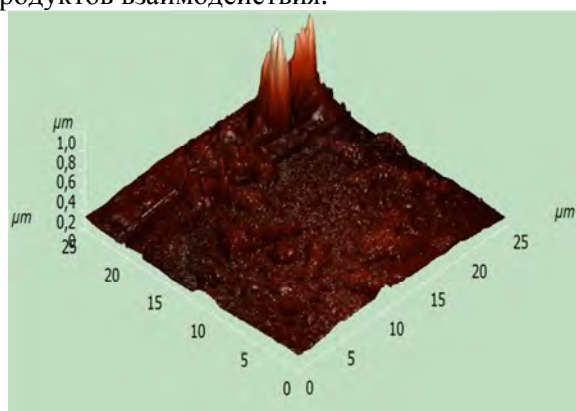
Рис.1. Поверхность GaAs после травления в плазме HCl при $p = 100$ Па, $i_p = 40$ мА, $\tau_{\text{обр}} = 5$ мин.

Микрофотографии поверхностей образцов GaAs обработанных в смеси HCl/Ar представлены на рис. 2 (а,б).

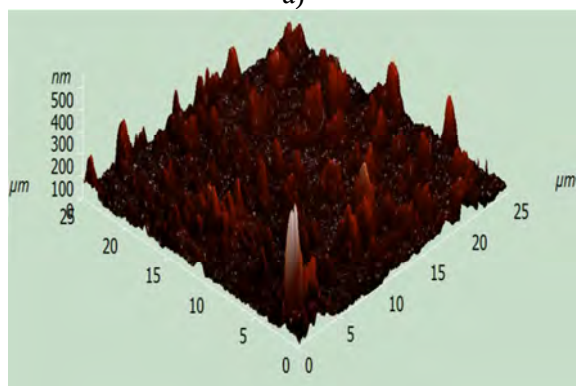
Визуально качество поверхности выше, чем для плазмы HCl, и это действительно так – показатель средней квадратичной шероховатости (σ) составляет ~ 40 нм. Этого следовало ожидать, так как в смеси скорость спонтанного химического взаимодействия ниже, поэтому и результирующая шероховатость поверхности должна быть также меньше. Однако стоит отметить, что для составов 80/20, 60/40 и 40/60 HCl/Ar соответственно, при $i_p = 40$ мА наблюдается близость показателей средней квадратичной шероховатости, несмотря на существенную разницу в скоростях обработки материала. Это говорит о том, что в условиях смеси ионная стимуляция десорбции протекает гораздо эффективней, чем в случае плазмы неразбавленного HCl, и эффект “микромаскирования” поверхности продуктами взаимодействия проявляется в меньшей степени.

Из выше сказанного следует, что инертные газы, в частности аргон могут выступать как в качестве просто газов – разбавителей (снижение концентрации активных частиц, повышение анизотропии процесса, снижение расхода

рабочего газа), так и источников ионов для дополнительной ионной стимуляции десорбции продуктов взаимодействия.



а)

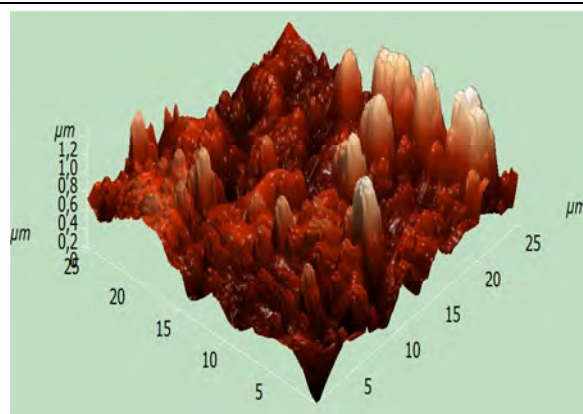


б)

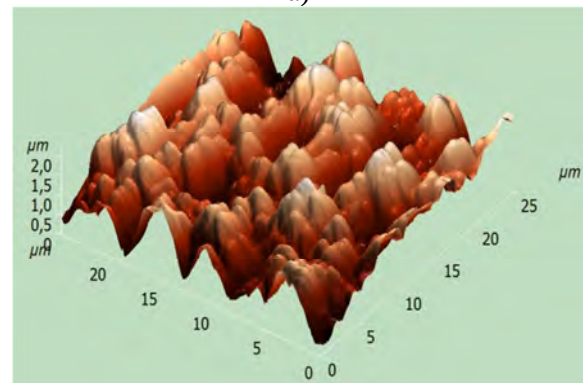
Рис. 2. Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl-Ag состава 60/40 для $i_p = 20$ (а) и 40 мА (б) при $\tau_{обр} = 5$ мин.

На рис. 3 и 4 представлены поверхности образцов GaAs, обработанных в смесях HCl/Cl₂ и HCl/H₂ (условия указаны в подписях к соответствующим фотографиям).

В отношении смеси HCl/Cl₂ следует отметить, что скорости травления сопоставимы со скоростями в плазме чистого хлора [4], поэтому и ожидался схожий с обработкой в чистом хлоре результат. При $i_p = 20$ мА поверхность после окончания процесса заметно грубее ($\sigma = 150$ нм), чем после обработки в плазме хлороводорода. При большем токе разряда ($i_p = 40$ мА) скорость спонтанного химического взаимодействия увеличивается практически в 3 раза. В результате этого фиксируется крайне грубая поверхность, свойственная обработке в плазме чистого Cl₂ с явными следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца. Показатель средней квадратичной шероховатости возрастает более чем в два раза ($\sigma = 330$ нм). Это далеко не всегда является приемлемым в технологии современной микро и нанoeлектроники.

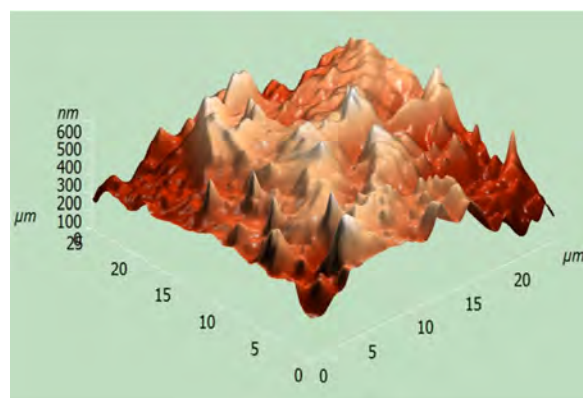


а)

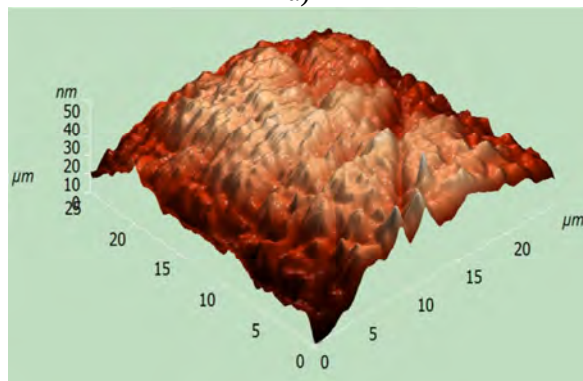


б)

Рис. 3. Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl-Cl₂ состава 60/40 для $i_p = 20$ (а) и 40 мА (б) при $\tau_{обр} = 5$ мин.



а)



б)

Рис. 4. Поверхность GaAs, травленного в плазме HCl-H₂ для $i_p = 40$ мА при $\tau_{обр} = 5$ мин. Составы 80/20(а) и 60/40(б).

Для образцов, протравленных в смеси HCl/H_2 , для состава 80/20 σ поверхности напрямую коррелирует с изменением скорости обработки. При дальнейшем разбавлении (60/40) σ уже на уровне, близком к нетравленным образцам, на снимках регистрируется небольшое стравливание малого приповерхностного слоя материала. Также были просканированы образцы, убыль массы которых не регистрировалась гравиметрически – зафиксированные снимки практически не отличаются от снимков образцов, не подвергавшихся плазмохимической обработке. Таким образом, водородная химия обеспечивает полирующее травление с сохранением стехиометрии поверхности, однако скорости травления являются очень низкими и часто неприемлемыми с точки зрения технологии.

В результате экспериментов можно заключить следующее:

Плазма хлороводорода и его смесей позволяет проводить травление с лучшей равномерностью и чистотой процесса. Изучено влияние условий травления и состава смесей на качество обрабатываемых поверхностей. Показано, что оптимальное сочетание скорости травления и шероховатости поверхности достигается в смеси хлористого водорода с аргоном. В смесях с водородом скорости травления слишком малы при хорошем качестве поверхности, а в смесях с хлором из-за больших скоростей травления шероховатость поверхности превышает допустимые в технологии значения.

Библиографический список

1. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. // Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники. / СПб.: Лань, 2001, С. 368.
2. Rawal D. S., Sehgal B. K., Muralidharan R., Malik H. K. // Experimental Study of the Influence of Process Pressure and Gas Composition on GaAs Etching Characteristics in Cl_2/BCl_3 -Based Inductively Coupled Plasma. Plasma Science and Technology. 2011. Vol 13. № 2. P. 223 – 229.
3. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Кинетика травления GaAs в хлорной плазме. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 53 – 56.
4. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде. Физика и химия обработки материалов. 2010, № 6, С. 42 – 46.
5. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Спектральное исследование травления арсенида галлия в плазме HCl . Микроэлектроника. 2011. Т.40. №6. С. 413 – 417.
6. Корякин Ю.В., Ангелов И.И. // Чистые химические вещества. / М.: Химия, 1974. С. 408.
7. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде. Нанотехника. 2011. Т.25. Вып. 1. С. 69 – 72.

Исследование поверхности GaAs после травления в плазме фреона R12, методом АСМ

Study of GaAs surface after etching in plasma of freon R12 by AFM

Мурин Д.Б., Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Алякин Д.А.

Murin D.B., Dunaev A.V., Pivovarennok S.A., Alyakin D.A.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов

Ивановского государственного химико-технологического университета

153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

E-mail: dim86@mail.ru, dunaev-80@mail.ru, sap@isuct.ru

Plasma etching of gallium arsenide in RF discharge in freon R-12 was carried out. It is shown that the adjustment of parameters such as the sample's handling time and bias potential determine the quality of the future semiconductor structure. Nevertheless, samples surface quality control remains an urgent task of modern electronics. In this paper, the samples surface control was carried out by atomic force microscope Solver - P47Pro.

Введение

Очевидно, что технологический процесс производства современной электроники требует размерного структурирования поверхности подложек для получения заданного топологического рельефа высокого разрешения. Решение этой задачи возможно лишь методами плазменного травления.

В данной работе объектом исследования является фреон R-12 – CCl_2F_2 . Фреон R-12 играет важную роль в промышленности плазменного травления [1, 2] так как легко диссоциирует на химически активные атомы Cl и F. Он часто используется для травления Si, Ge и ряда других материалов (GaAs, GaP, InP), обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, а также удовлетворяет требованиям по анизотропии и селективности.

На основании выше изложенного очевидно, фреон R-12 является перспективным плазмообразующим газом и может применяться в технологии микроэлектроники.

В качестве образца использовался GaAs, который является одним из перспективных материалов электроники будущего и служит основой широкого спектра высокочастотных быстродействующих приборов [2].

При всем вышесказанном остается вопрос о методах контроля поверхности полупроводника после операции травления. С точки зрения исследования рельефа, одной из наиболее перспективных является атомно-силовая микроскопия (АСМ), главными достоинствами которой являются: возможность получения достоверных данных о высоте

микрорельефа, отсутствие дополнительных промежуточных процедур, снижающих достоверность результатов, возможность получения нанометрового разрешения на воздухе и т. д.

Для исследования плазмохимических процессов в условиях ВЧ - разряда использовалась установка "Платран-100ХТ". Она предназначена для плазмохимического травления полупроводниковых материалов, а также металлических пленок, продукты, реакции которых с плазмообразующими газовыми смесями на основе хлора и фтора образуют летучие соединения. Установка обеспечивает возможность обработки пластин диаметром до 100 мм, а также меньших размеров толщиной от 0.3 до 2 мм.

Откачка системы производилась механическим пластинчато-роторным (Leybold BCS, производительность 30 м³/час) и турбомолекулярным (TMP 803 LMTC, производительность 800 л/сек) насосами до предельного давления остаточных газов порядка 10⁻⁶ Торр. Контроль рабочего давления в реакторе осуществлялся емкостным датчиком (баратрон) с верхним пределом измерения 0.1 Торр. Измерение и контроль расхода плазмообразующего газа проводились при помощи расходомеров с верхним пределом 500 см³/мин. Система контроля температуры предусматривает возможность автоматической стабилизации температуры подложки за счет регулирования скорости потока охлаждающей жидкости. В наших экспериментах вкладываемая в разряд мощность являлась

величиной постоянной и составляла 950 Вт, расход плазмообразующего газа 20 см³/мин. (~ 1.4 мТор). Время травления изменялось от (30 - 150 секунд) с интервалом 30 с. Первая партия образцов обрабатывалась в отсутствие потенциала смещения на подложкодержателе, вторая при максимальном смещении 300 В.

Подвергаемые травлению образцы представляли собой фрагменты полированных пластин GaAs (толщина 400 мкм). Контроль рельефа поверхности образцов проводился посредством атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO, который позволяет исследовать поверхность образцов на участках размером до 50×50 мкм. Минимальный шаг сканирования 0.006 нм.

Результаты и их обсуждение

Как уже отмечалось, в технологии одним из важнейших аспектов травления является показатель качества поверхности после травления. На рис. 1 представлен скан поверхности GaAs до обработки в чистом фреоне. Показатель средней квадратичной шероховатости не травленной пластины составляет ($\sigma \sim 2$ нм). На рисунке 2 (а, б, в) можно увидеть микрофотографии поверхности образцов подвергнутых травлению в указанном плазмообразующем газе, в зависимости от времени воздействия. Как можно видеть, поверхность образца заметно меняется, тоже можно сказать и про показатель шероховатости, σ меняется от (7 – 14 нм) при времени обработки (30 – 150 с). Увеличение величины σ предсказуемо в условиях увеличения времени взаимодействия химически активных частиц плазмы с образцом полупроводника. Такое изменение качества поверхности весьма характерно для галогенсодержащих газов и приемлемо с точки зрения технологии [3, 4].

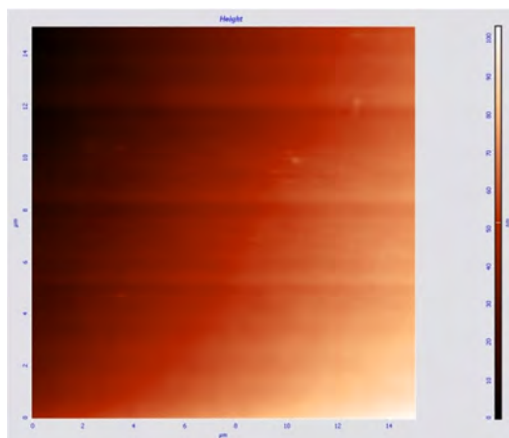
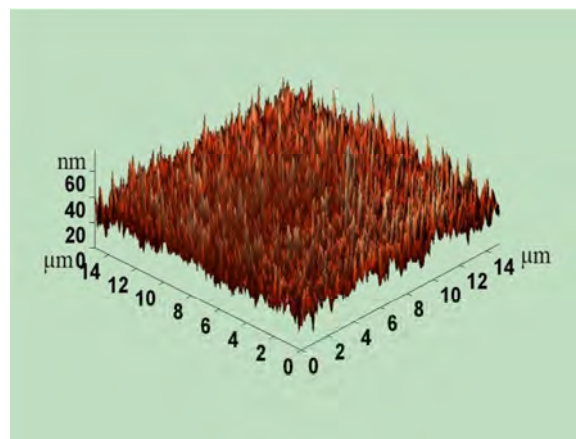
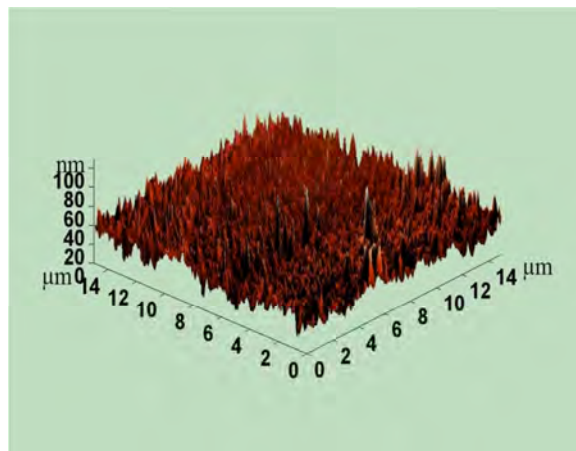


Рис.1. Поверхность GaAs до травления в плазме фреона R-12.

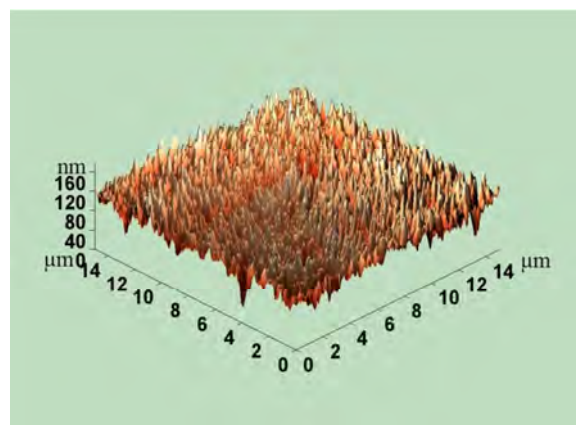
Перейдем к рассмотрению влияния потенциала подложкодержателя на результирующее качество поверхности арсенида галлия. В наших экспериментах мы использовали максимально возможное смещение 300 В.



а)



б)



в)

Рис. 2. Поверхность GaAs, травленного в плазме фреона R-12. $W_{rf} = 950$ Вт, $W_{bias} = 0$ Вт, $P = 1.4$ мТор.

При $\tau_{обр}$: (а) = 30 с. $\sigma = 7$ нм, (б) = 90 с. $\sigma = 11$ нм, (в) = 150 с. $\sigma = 14$ нм.

При малых мощностях смещения 0 – 50 Вт кинетические зависимости не линейны и стремятся к насыщению. По-видимому, при этом энергия ионов не обеспечивает эффективной газификации продуктов травления или разрушения полимерной пленки. Это способствует образованию на поверхности маскирующего слоя, препятствующего доступу химически активных частиц. Лимитирующей стадией процесса здесь предположительно является диффузия атомов хлора к поверхности твердой фазы, либо деструкция маскирующего поверхностного слоя. Качественно аналогичная ситуация имеет место, например, при травлении меди в плазме хлора [5] в диапазоне температур, не обеспечивающих очистку поверхности от продуктов взаимодействия.

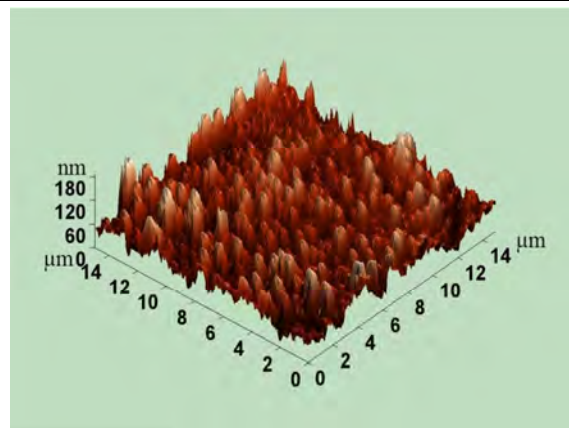
Увеличение мощности смещения до 200 – 300 Вт и сопутствующий этому рост энергии физически активных частиц приводит к росту скоростей ионно-стимулированной десорбции продуктов взаимодействия и деструкции приповерхностных слоев материала, обеспечивающих полную очистку обрабатываемой поверхности.

В связи с выше сказанным, ожидается более высокая скорость травления, чем в чистом фреоне без подачи смещения и вследствие этого большая шероховатость поверхности полупроводника, при тех же временах обработки.

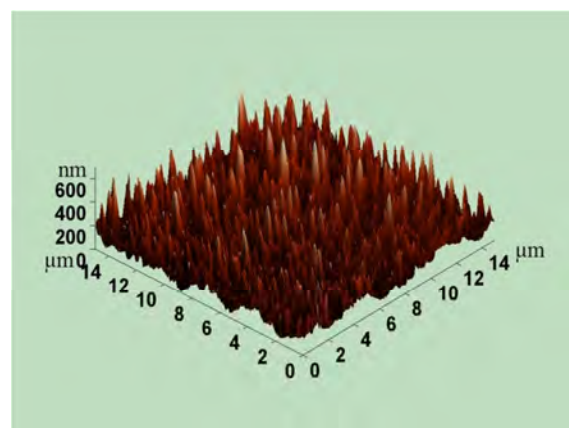
Это видно, на микрофотографиях GaAs рис. 3 (а, б, в). Уже при 30 секундах обработки величина σ составляет 20 нм, что почти в 3 раза больше величины шероховатости травления без подачи потенциала на подложкодержатель.

Можно предположить, что при дальнейшем увеличении времени обработки (более 150 секунд), скорость спонтанного химического взаимодействия, еще больше возрастет, в результате чего будет фиксироваться крайне грубая поверхность, свойственная обработке в плазме чистого Cl_2 с явными следами разрушения структуры и переосаждения материала и продуктов взаимодействия на поверхности образца. Это далеко не всегда является приемлемым в технологии современной микро и нанoeлектроники.

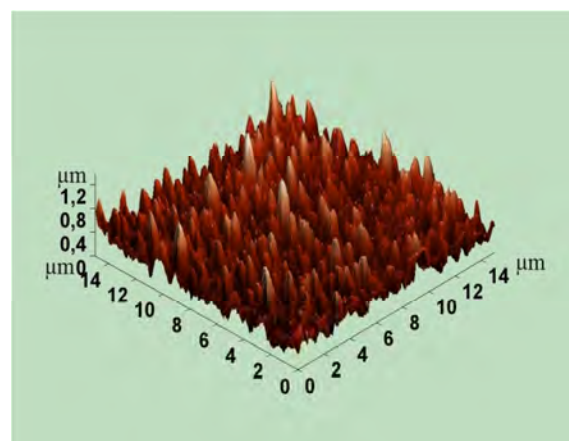
Данные по качеству поверхности (шероховатости) арсенида галлия после высокочастотного травления во фреоне R-12, в зависимости от времени, при наличии смещения и при его отсутствии приведены в таблице.



а)



б)



в)

Рис. 3. Поверхность GaAs, травленного в плазме фреона R-12. $W_{\text{rf}} = 950$ Вт, $W_{\text{bias}} = 300$ Вт, $P = 1.4$ мТор.

При $\tau_{\text{обр}}$: (а) = 30 с. $\sigma = 20$ нм, (б) = 90 с. $\sigma = 28$ нм, (в) = 150 с. $\sigma = 65$ нм.

Таблица. Зависимость шероховатости поверхности (σ) от времени травления, при отсутствие и наличии потенциала смещения.

$W_{rf} = 950\text{Вт},$ $W_{bias} = 0\text{Вт}$		$W_{rf} = 950\text{Вт},$ $W_{bias} = 300\text{Вт}$	
t, с	σ , нм	t, с	σ , нм
30	7	30	20
90	11	90	28
150	14	150	65

В результате экспериментов можно заключить следующее:

ВЧ разряд, инициированный в газовой среде фреона R-12 можно эффективно использовать для травления полупроводников, в частности, арсенида галлия обеспечивая технологически приемлемые скорости взаимодействия, при этом сохраняя равномерную и чистую поверхность. Регулируя такие параметры как время обработки и мощность потенциала смещения, можно определять качество будущей полупроводниковой структуры.

Таким образом, фреон R-12 является перспективным плазмообразующим газом и может быть использован в технологии микроэлектроники.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания. Проект № 1800.

Библиографический список

1. Lakdawala V.K., Ko S.T., Albin S. // Bull. Am. Phys. Soc. 1988. V. 33. P.145.
2. В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. // Материалы электронной техники: уч. для студ. вузов по спец. электронной техники. / СПб.: Лань, 2001, С. 368.
3. Rawal D. S., Sehgal B. K., Muralidharan R., Malik H. K. // Experimental Study of the Influence of Process Pressure and Gas Composition on GaAs Etching Characteristics in Cl_2/BCl_3 -Based Inductively Coupled Plasma. Plasma Science and Technology. 2011. V. 13. № 2. P. 223 – 229.
4. Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Семенова О.А., Капинос С.П., Ефремов А.М., Светцов В.И. // Кинетика и механизмы плазмохимического травления GaAs в хлоре и хлороводороде. Физика и химия обработки материалов. 2010, № 6, С. 42 – 46.
5. Efremov A.M., Pivovarenok S.A., Svetsov V.I. // Kinetics and Mechanism of Cl_2 or HCl Plasma Etching of Copper. Thin Films. 2007. V.36. №6. P. 358 – 365.

**Изучение системы $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ в условиях
низкотемпературной неравновесной контактной плазмы**
*Study of $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$ system under conditions of low temperature npn-equilibrium
contact plasm*

Пивоваров А.А., Фролова Л.А., Цепич Е.Г.

Pivovarov A.A., Frolova L.A., Tsepich E.G.

*Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-
технологический университет» 46005 Днепрпетровск, пр. Гагарина,8
E-mail: frolova_l.a@mail.ru*

Contacts low temperature non-equilibrium plasma (KLP) possessed powerful oxidizing properties were shown. Was established that varying initial value of pH and time treatment of NEP it is possible to get different oxide compounds of iron. There are considered their properties.

Введение

За последнее десятилетие интерес к ферритным наночастицам значительно вырос. Связано это с их широким использованием в радиотехнике, технике СВЧ, HD-технологиях, в вычислительных и моделирующих устройствах, бесконтактных переключателях и усилителях. Высокодисперсный магнетит является одним из исходных материалов для получения железосодержащих магнитных порошков, применяемых в качестве компонента в носителях аудио- и видеозаписи. Одним из способов улучшения магнитных свойств ферритовых порошков является совершенствование структуры исходного материала [1].

Проведенный анализ последних публикаций и патентов по синтезу магнитных дисперсных наносистем показал, что исследователи продолжают поиски новых способов получения, учитывая все возрастающие объемы их потребления [2-4]. Один из самых перспективных – получение ферритов путем осаждения гидроксида с последующим его окислением. О сложности процесса окисления двухвалентного железа в водных растворах воздухом можно найти информацию в работах. При этом очень трудно контролировать процесс окисления двухвалентного железа и выдержать требуемое оптимальное соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, от которого зависят магнитные характеристики осадка магнетита.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время для интенсификации многих химических процессов обработку растворов проводят низкотемпературной неравновесной контактной плазмой [5-6]. Для исследования готовились модельные растворы сульфата железа. Золь гидроксида, полученный при осаждении щелочью, обрабатывали контактной низкотемпературной неравновесной плазмой в лабораторной плазмохимической установке, которая состоит из однодугового плазменного реактора дискретного типа, повышающего трансформатора, трансформатора зажигания, вакуум-насоса. После обработки полученные осадки были промыты и высушены для дальнейшего исследования.

За изменением среды раствора наблюдали через равные промежутки времени при помощи pH-метра- pH-150МИ.

Задача данного исследования – установление влияния основных параметров синтеза на размер, форму кристаллов образующегося осадка, а также исследование кинетики изменения pH в процессе окислительного гидролитического осаждения (ОГС) в системе $\text{Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-OH}^-$. Выявление основных закономерностей ОГС дает возможность выбрать оптимальные условия его осуществления и получать продукты с необходимыми свойствами.

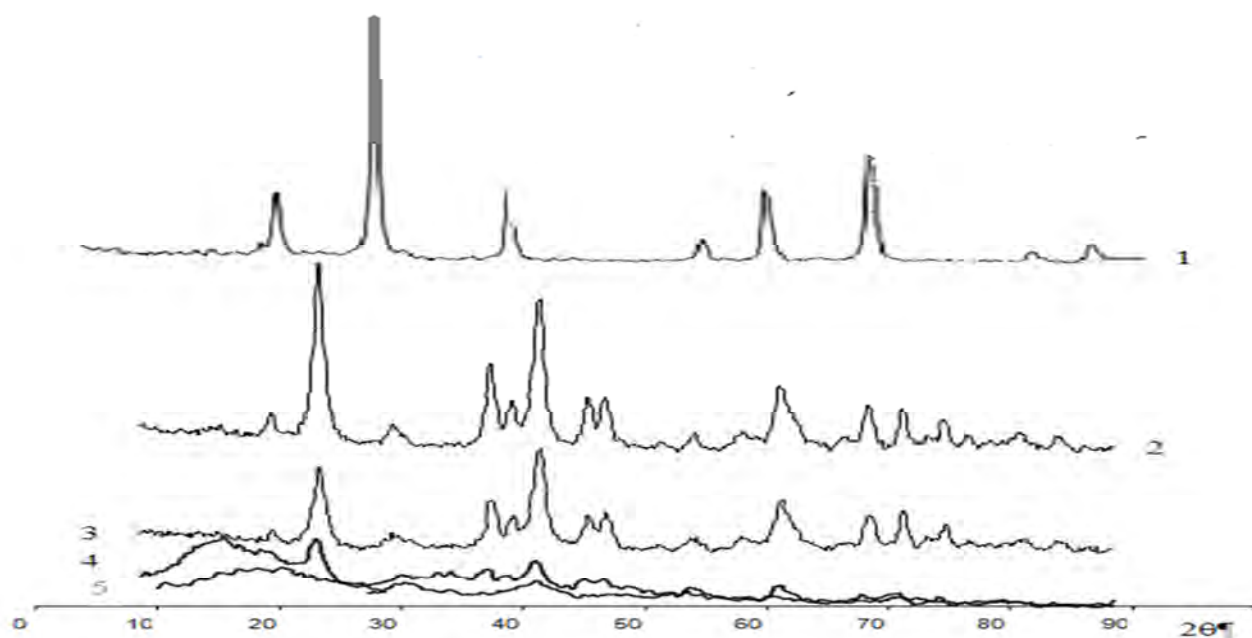


Рис.1 Рентгенограммы осадков, полученных при обработке суспензий КНП, при разных исходных рН: 1–11,2; 2–8,6; 3–7,2; 4–6,8; 5– 6,5

Были выполнены две серии экспериментов. В первой серии исследовалось влияние исходного рН раствора на кинетику изменения кислотности, а также магнитные свойства полученного продукта, во-второй – изучали влияние исходной концентрации растворов. Предварительные эксперименты показали, что на дифференциальной кривой изменения рН в процессе ОГС имеются характерные экстремумы. При этом первый соответствует образованию гидратированного оксида, второй – формированию конечного продукта. Интервал времени между этими экстремумами может служить кинетической характеристикой процесса превращения гидроксида железа (II) в оксид или оксигидроксид железа (III).

Низкие значения рН приводят к образованию гетита и лепидокрокита. Повышение рН ускоряет процесс окисления Fe(II) трехвалентного и приводит к образованию магнетита. Скорость процесса окисления определяется рН раствора при прочих равных условиях. Использование разбавленных исходных растворов способствует образованию гетита и лепидокрокита. Концентрированные растворы сульфата железа и щелочного агента дают возможность получать маггемит и магнетит (рис 1).

Исследование показало, что контактная низкотемпературная неравновесная плазма обладает мощными окислительно-продуцирующими свойствами. При этом варьируя исходное значение рН и время

обработки КНП, можно получать продукты, обладающие различными технологическими характеристиками.

Библиографический список

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
2. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии - М.: Химия, 1990. -208 с.
3. Muralidhara H. S., Beard R. B., Senapati N. Mechanisms of ultrasonic agglomeration for dewatering colloid suspensions //Filtr. And Separ. – 1987.–Vol.24.– P.409-413.
4. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, –№ 2 /– С. 147-168.
5. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Физико-химические превращения в водных средах под действием неравновесной плазмы тлеющего разряда// Вопросы химии и химической технологии. – 1999. –№ 2.– С.48-50.
6. Пивоваров А.А., Сергеева О.В. Физико-химические превращения воды, обработанной плазмой тлеющего разряда// Вопросы химии и химической технологии. – 1999. –№3.– С.61-64.

Модификация углеродного волокна обработкой высокочастотной низкотемпературной плазмой

Modification of carbon fibers by radio-frequency non-thermal plasma treatment

Гарифуллин А.Р., Скидченко Е.А., Абдуллин И.Ш.

Garifullin A.R., Skidchenko E.A., Abdullin I.Sh.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

420015, Казань, ул.К.Маркса, 68,

E-mail: darin-loko@yandex.ru

In this work carbon fiber were modified with radio-frequency non-thermal plasma treatment. The properties and characteristics of the carbon fiber were investigated by dynamic contact angle analysis, confocal laser scanning microscopy and tensile strength of single fiber.

Введение

Полимерные композиты на основе углеродных волокон (УВ) являются уникальными конструкционными материалами, характеризующимися высокой удельной прочностью. Тем не менее, у них существует весомый недостаток, такой как, плохая межфазная адгезия между наполнителем и матрицей, которая является одним из важнейших факторов в свойствах композиционных материалов [1]. Прочностные характеристики полимерных композиционных материалов в большей степени определяются смачивающей и адгезионной способностью связующего по отношению к наполнителю [2]. Эффективным методом улучшения свойств различных материалов является их модификация. Изменение свойств материалов различной физической природы может быть достигнуто обработкой в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления [3].

Результаты и их обсуждение

Проводилась обработка углеродного волокна марки КУЛОН 500/0,07 в плазме ВЧ емкостного разряда пониженного давления при постоянном напряжении $U_a = 5$ кВ. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух.

Определение смачиваемости проводили на тензиометре DCAT 11 измерением динамического краевого угла. После обработки образцы продемонстрировали повышение смачиваемости по воде (рис. 1).

Таблица 1. – Влияние времени ВЧ плазменной обработки на динамический краевой угол смачивания УВ «КУЛОН 500/0,07»

№	Время обработки		
	Контроль	20 мин	40 мин
1	110,48	59,87	43,32
2	112,79	41,95	40,03
3	118,58	40,13	35,13
4	118,67	42,54	45,51
5	109,05	37,98	35,37
ср. знач.	113,91	44,49	39,87

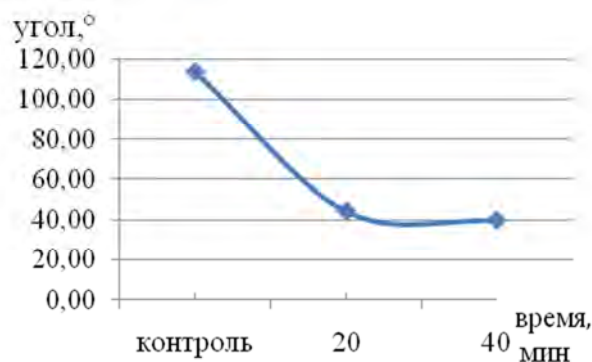


Рисунок 1. Зависимость величины динамического краевого угла смачивания УВ от времени обработки

Объяснить полученный эффект можно проанализировав снимки поверхности УВ, полученные методом конфокальной лазерной микроскопии на микроскопе Olympus LEXT 4000 (рис.2).

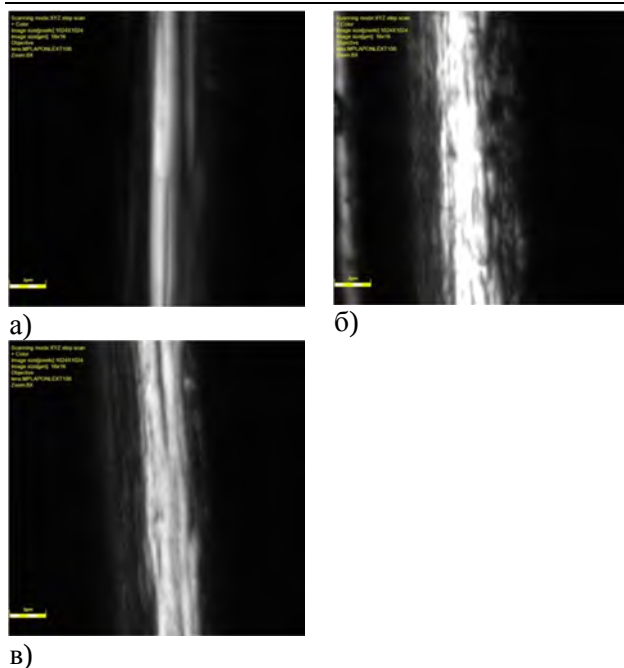


Рисунок 2. Микрофотография УВ:

- а) контрольный образец
б) после 20 минут обработки
в) после 40 минут обработки

На фотографиях видно, увеличение шероховатости поверхности после обработки, что в свою очередь приводит к лучшей пропитке волокна жидкостью.

Однако стоит отметить тот факт, что модификация поверхности должна проходить без ухудшения физико-механических свойств УВ. На универсальной испытательной машине Shimadzu AGS-X были проведены исследования прочности на растяжение углеродных нитей, вследствие которых было установлено, что образцы, как минимум, не теряли в прочности на растяжение (рис. 3).

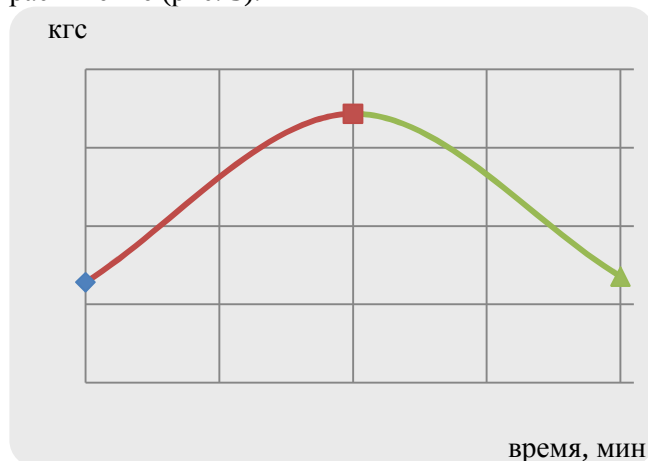


Рисунок 3. Изменения разрывной нагрузки от времени обработки УВ

Таблица 2. – Параметры испытаний на растяжение УВ

№	Режим, мин		
	0	20	40
Нагрузка, кгс			
1	0,52	0,66	0,58
2	0,53	0,71	0,52
3	0,61	0,69	0,56
4	0,49	0,66	0,55
5	0,53	0,70	0,56
6	0,56	0,72	0,61
7	0,60	0,61	0,62
8	0,57	0,67	0,58
9	0,58	0,65	0,55
10	0,66	0,64	0,56
Ср.знач.	0,56	0,67	0,57

Таким образом, по итогам проведенных испытаний выявлена тенденция к увеличению адгезионной способности без потери прочности на растяжение УВ марки КУЛОН 500/0,07 при обработке ВЧ емкостной плазмой при пониженном давлении в среде воздуха, что по прогнозам приведет к увеличению прочностных свойств полимерного композиционного материала на основе модифицированного волокна.

Библиографический список

1. A study of the effect of oxygen plasma treatment on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites/Keming Ma, Ping Chen, Baichen Wang, Guiling Cui, Ximeng Xu// Journal of Applied Polymer Science, Vol. 118, 2010. – 1606–1614 с.
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы., 2-е издание. М.: Изд-во Научные основы и технологии, 2013. – 822 с.
3. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / И.Ш.Абдуллин, В.С.Желтухин, И.Р.Сагбиев, М.Ф.Шаехов. – Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. – 356 с.

Рентгеноструктурный анализ образца после различных видов обработки поверхности

X-ray analysis of sample after various kinds of surface treatment

Гайсин Ал.Ф., Багаутдинова Л.Н., Гайсин Ф.М., Леушка М.А., Петряков С.Ю.,
Гайсин Аз.Ф., Гасимова Л.Ш.

Gaisin Al.F., Bagautdinova L.N., Gaisin F.M., Leushka M.A., Petryakov S.Y., Gaisin Az.F.,
Gasimova L.Sh.

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.
Туполева-КАИ, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10, E-mail: gasimova.techph@kstu-
kai.ru

The results of X-ray crystallography and energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis are presented. The surface hardness was measured by the Vickers hardness test method.

Введение

В процессе работы, совершаемой металлическими изделиями, происходит износ поверхности. Как следствие, детали изнашиваются и разрушаются, что влечет за собой выход из строя целых промышленных комплексов, задержку эксплуатации, связанную с выяснением причин и ремонтом, экономические потери. Повысить производительность детали помогает модификация ее поверхности – упрочнение и снятие заусенцев. В данной работе проведен сравнительный анализ поверхности до и после различных видов обработки – механической, плазменной, лазерной и электрохимической. Результаты и их обсуждение

В качестве образца для исследования мы взяли деталь из электротехнической холоднокатаной стали – кольцо статора, используемое в электродвигателях самолетов и вертолетов. Механическая обработка производилась на шлифовальном станке казанского завода «Электроприбор», плазменная – на установке УУМНР, собранной на кафедре технической физики КНИТУ-КАИ, электрохимическая – на устройстве для гальваностегии фирмы «STRUERS», лазерная – с помощью твердотельного лазера Nd:YAG с длиной волны 1064 нм.

Рентгеноструктурный и энергодисперсионный анализ был произведен на дифрактометре SIEMENS D5000. Также мы измерили поверхностную твердость (по Виккерсу) образцов с помощью твердомера Picoindentor. Результаты исследований приведены на рис. 1.

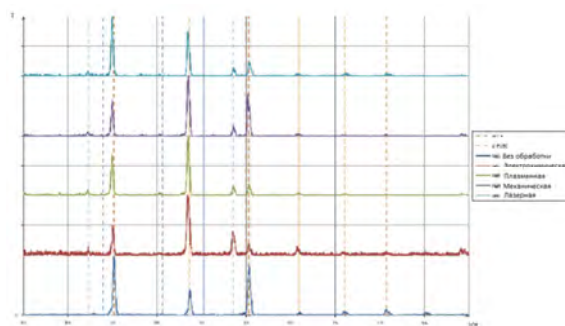


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных дифрактограмм исследованных образцов со штрих-диаграммами рефлексов α -Fe и ϵ -Fe₃C

По данным дифрактограммы, во всех образцах присутствует как мягкая фаза металла – феррит (α -Fe), так и твердая фаза – цементит (ϵ -Fe). Однако мы можем сказать, что в образцах после различных видов обработки цементита больше, что связано с частичным снятием слоя феррита. Благодаря этому поверхностная твердость образца после различных видов обработки повышается. Этот вывод подтверждают данные твердомера (рис. 2).

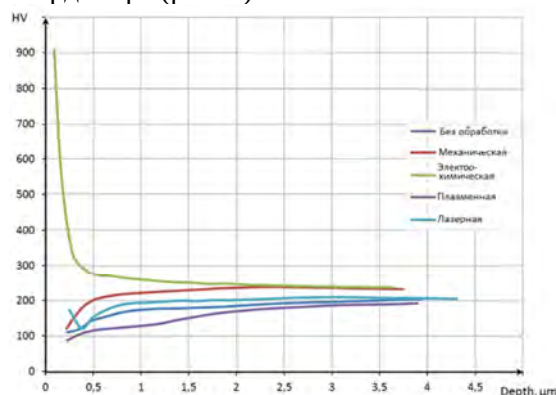
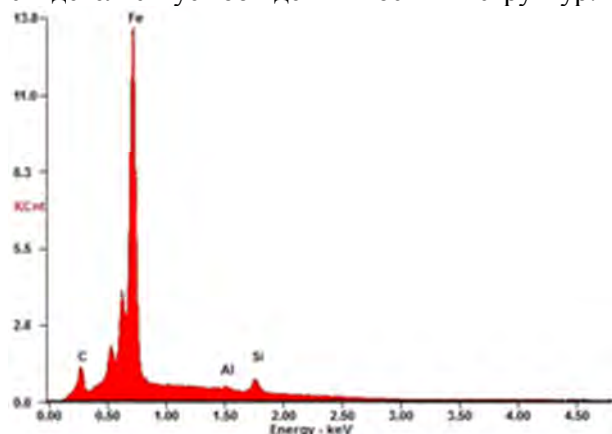
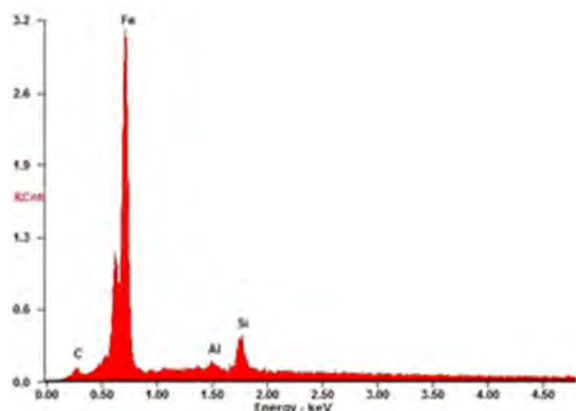


Рис. 2. Твердость по Виккерсу поверхности образцов до и после различных видов обработки

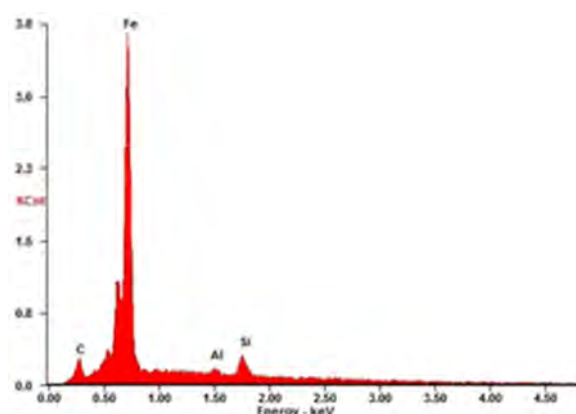
Как видно из рис. 3, все образцы имеют один и тот же химический состав. Образцы содержат такие элементы как железо (Fe), углерод (C), кремний (Si) и алюминий (Al). Видно, что дифракционные картины всех образцов после разных видов обработок очень похожи, что свидетельствует об идентичности их структур.



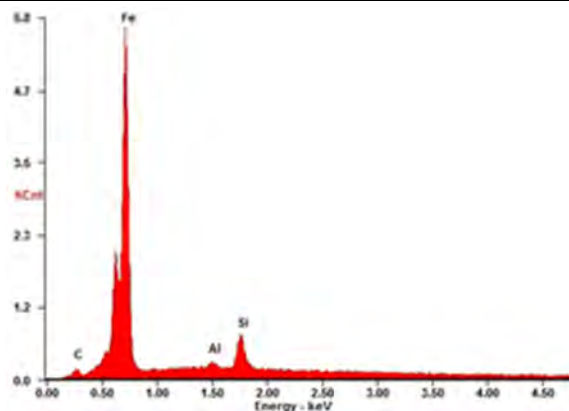
а)



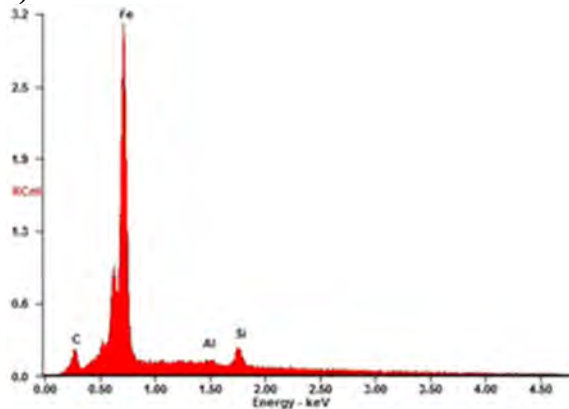
б)



в)



г)



д)

Рис. 3. Результаты энергодисперсионного анализа поверхности деталей до и после различных видов обработки: а – без обработки; б – электрохимическая; в – плазменная; г – механическая; д – лазерная

Сравнивая все рентгеноструктурные спектры образцов (рис. 3), можно сказать что они, имеют основную фазу феррит, так как ему принадлежат наибольшие рефлексy, к тому же все спектры, кроме спектров образца до обработки, показывают наличие фазы ϵ -Fe₃C (ϵ -карбид железа, ϵ -цементит).

Библиографический список

1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, **2000**. С. 241.
2. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. Свердловск. Изд-во Уральского университета, **1989**. 432 с.
3. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, **1986**. 440 с.
4. Миркин. Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, **1961**. 864 с.

Синтез микро- и наноструктур диборида титана с помощью микроволнового разряда в порошках титан-бор

Titanium diboride micro- and nanostructures synthesis by microwave discharge in Ti-B powder mixtures

**Батанов Г.М., Борзосеков В.Д., Исхакова Л.Д.*, Колик Л.В., Кончечков Е.М.,
Летунов А.А., Малахов Д.В., Милович Ф.О.*, Образцова Е.А., Образцова Е.Д.,
Петров А.Е., Сарксян К.А., Сковрцова Н.Н., Степахин В.Д., Харчев Н.К.**

*Batanov G.M., Borzosekov V.D., Iskhakova L.D., Kharchev N.K., Kolik L.V., Konchekov E.M., Letunov A.A.,
Malakhov D.V., Milovich F.O., Obratsova E.A., Obratsova E.D., Petrov A.E., Sarksyian K.A.,
Skvotsova N.N., Stepakhin V.D.*

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
E-mail: konchekov@fpl.gpi.ru*

** Научный центр волоконной оптики РАН,
119333 Москва, ул. Вавилова, 38, E-mail: konchekov@fpl.gpi.ru*

In the paper a titanium diboride micro and nanostructures synthesis by microwave discharge in powder mixtures is described. Specially developed reactor and gyrotron radiation were used to initiate a discharge on the mixture free surface and to excite plasma-chemical reactions with its products dispersion in the chamber volume and with deposition of the products on the reactor inner surfaces. Some initial conditions to optimize the titanium diboride synthesis also defined.

Введение

В настоящее время в плазмохимической технологии уделяется особое внимание синтезу высокотвердых покрытий из диборидов переходных металлов, например, TiB_2 . Область их применения довольно широка: упрочнение деталей машин, механизмов, инструментов и костной ткани организмов [1]. Новые возможности для синтеза таких высокотемпературных соединений предоставляет импульсный микроволновый разряд в смеси порошков диэлектриков и металлов [2,3,4].

В ранее выполненных исследованиях не изучалась возможность протекания реакций в заданной газовой атмосфере, испарения синтезированных соединений и компонент порошка и их напыление на отдельный коллектор. Для смеси Ti-B не изучалось также влияние соотношения концентрации компонент на условия протекания реакции Ti-B в условиях импульсного микроволнового разряда. В настоящей работе были поставлены следующие задачи:

— изучить условия синтеза соединений TiB_2 в зависимости от энерговклада в разряды, от соотношения концентрации компонент при различных скоростях протекания азота через реактор;

— изучить структуру и фазовый состав соединений, напыленных на отдельный коллектор.

Для этих целей был использован реактор новой конструкции со свободной поверхностью порошковой смеси, позволяющий свободный разлет продуктов реакции в объем реактора и их осаждение на стенках реактора. Конструкция также позволяет менять состав газовой атмосферы в реакторе и при необходимости проводить предварительную откачку реактора до 0.1 атмосферного [5,6].

Результаты и их обсуждение

Слой порошка толщиной 0.5...0.7 мм насыпался на кварцевую пластинку и состоял из слоя бора, поверх которого насыпался порошок смеси титана с бором. Использовались смеси с 10% и 20% объемными концентрациями титана. Использовался порошок аморфного бора с размером частиц ~1 мкм и порошок титана с размером частиц ~40 мкм. Верхняя поверхность порошка оставалась открытой, что обеспечивало газодинамический разлет продуктов реакции и движение нагретого газа в объем кварцевого цилиндра. Поэтому протекание реакции синтеза диборида титана происходит с осаждением продуктов реакции как на стенках цилиндра, так и на остальных участках реактора, включая

верхнюю кварцевую пластину и верхний штуцер, через который прокачивался азот.

Импульсный микроволновый разряд инициировался мощным СВЧ излучением гиротрона (Россия ГИКОМ) с частотой 75 ГГц, с мощностью до 450 кВт и с длительностью импульса до 6 мс. Спектр излучения разряда в диапазоне 350...840 нм регистрировался с помощью спектрометра Avantes Ava-Spec 3480. После нескольких серий импульсов брались пробы испарившегося и осевшего на стенках реактора вещества и производился анализ его состава и структуры. Для анализа были использованы метод рамановской спектроскопии, метод микрорентгенофазного анализа (рентгеновский дифрактометр D8DISCOVER с GADDS, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА, СЭМ JSM5910-LV с аналитической системой INCA ENERGY), а также для получения фотографий структур частиц была использована электронная микрофотография со сканирующей и просвечивающей микроскопией.

Наиболее устойчивый режим поддержания разряда в серии следующих друг за другом импульсов был получен при 20% содержания титана в смеси порошков. Длительное свечение в послеразрядный период в объеме реактора при 20% содержания Ti свидетельствует о протекании реакции в газо-паровой смеси испарившихся во время разряда исходных компонент порошковой смеси. Существенное различие разрядов с порошками с 10% и 20% Ti хорошо иллюстрируют спектры излучения разрядов в диапазоне длин волн от 380 нм до 840 нм. В режиме с 20% Ti видно появление широких молекулярных полос (отсутствующих в реакциях с 10% содержанием Ti).

По данным рентгенофазового анализа полученные образцы с напыленных поверхностей имеют сложный фазовый состав. На выполненном этапе исследований был определен элементный и фазовый состав образцов и их микроструктура. Были обнаружены фаза диборида титана TiB_2 , а также кубическая модификация оксида бора B_2O_3 .

Для анализа сформированных структур были использованы как сканирующая, так и просвечивающая микроскопия. Установлено, что диборид титана кристаллизуется в виде сферолитических образований различных типов с размерами от нескольких микрон до нескольких десятков нанометров. На рисунке приведена электронная микрофотография сферолитоподобной частицы TiB_2 микронных размеров, полученная с помощью сканирующей микроскопии.

Кроме того, также зафиксировано образование столбчатых структур [4], характерных для пленок диборида, получаемых с помощью магнетронного разряда [7]. Следует отметить, что надежная регистрация образования кристаллических структур TiB_2 наблюдается при 20% содержании Ti в порошковой смеси, а также для этой смеси был зарегистрирован синтез нитрида бора гексагональной структуры.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ мол_а №14-07-31278.



Рис. Сферическое образование диборида титана (размер ~40 мкм)

Библиографический список

1. Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И. и др. *Плазмохимическая технология.* / Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, **1991**. Т. 4. С. 392.
2. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А. и др. // *ЖТФ*, **2001**. Т. 71. Вып. 7. С. 119—123.
3. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А. и др. // *Физика плазмы*, **2002**. Т. 28. № 10. С. 945—951.
4. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D. et al. // *JNO*, **2013**. V. 8. P. 58—66.
5. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D. et al. // *Proc. Third International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics"*, Polvijärvi, **2012**. P. 37.
6. Степахин В.Д., Батанов Г.М., Бережецкая Н.К. и др. // *XL Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, Звенигород*, **2013**.
7. Гончаров А.А. // *Физика металлов и металловедение*, **2011**. Т. 111. № 3, С. 325—336.

Плазмохимическая обработка поверхности полипропилена для иммобилизации металлофталоцианинов

Polypropylene surface plasmachemical treatment for immobilization of metallophthalocyanines

Кузьмин И.А., Вашурин А.С., Кузьмичева Л.А*, Титова Ю.В.*, Пуховская С.Г.

Kuzmin I.A., Vashurin A.S., Kuzmicheva L.A, Titova Yu. V.*, Pukhovskaya S.G.*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Череметевский, 7, E-mail: wonderful_37@list.ru*

**Институт химии растворов РАН,
153045, г. Иваново, ул. Академическая, 4, E-mail: lak@isc-ras.ru*

Series of hybrid material were obtained, based on polypropylene with immobilized metallophthalocyanines. These hybrid materials showed catalytic activity towards oxidation of sulfur containing organic compounds. Experimental data showed that activation of polypropylene carrier in plasma-solution system with glow discharge results in the growth of the amount of immobilized macrocycle compounds and, consequently, catalytic activity of materials under study. The effect of face discharge application was some lower.

Введение

Иммобилизация металлофталоцианинов на поверхности полимерных матриц позволяет получать материалы, комбинирующие свойства матрицы-носителя и иммобилизата.

Использование гетерогенных фталоцианиновых катализаторов, например, при окислении соединений типа RSH позволяет получать дисульфиды высокой степени чистоты. Однако дезактивация вследствие сорбции полярных продуктов и растворителя в порах остаётся серьёзным фактором снижающим эффективность катализатора. Этого недостатка лишены синтетические полимерные материалы на основе углеводородов. Иммобилизация комплексов фталоцианинов на активированных полимерах за счет сочетания ковалентных и координационных взаимодействий может быть эффективным способом регулирования, как химической стойкости, так и каталитической активности этих соединений.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены металлофталоцианины, которые были иммобилизованы на поверхность

полипропилена, предварительно обработанного действием газового разряда.

Иммобилизацию макроцикла на органический полимер проводили из водных растворов с концентрацией $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Образец нетканого материала размерами 1×1 см погружали в 100 мл раствора фталоцианина, выдерживали в течение 2 – 4 часов при 25 °С и растворитель упаривали. Затем образец промывали, выдерживая его 40 мин в 100 мл дистиллированной воды и снова медленно высушивали при 40 °С. Количество иммобилизованного комплекса контролировали по электронным спектрам поглощения промывных растворов.

Активация полипропилена проводилась в тлеющем и торцевом разрядах. При активации в тлеющем разряде (25-50 мА) было установлено, что оптимальное время активации 17 минут с силой тока 45мА.

При активации же в торцевом разряде с током 1 А оптимальным временем активации является 20 минут после чего происходит разогрев раствора и разрушение структуры образца.

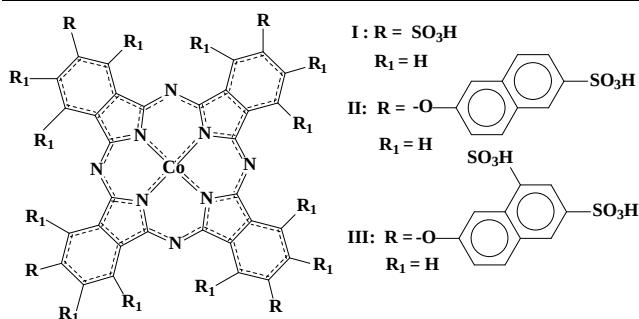


Рис.1. Схема металлофталочиаинов

При обработке органического твердофазного носителя газовым разрядом происходит разрыхление ее структуры в результате которого на поверхности инертного материала образуются функциональные группы.

При иммобилизации тетрапиррольных макрогетероциклических соединений связь макроцикла с полимерным носителем может осуществляться как за счет ковалентных и ионных связей с активными функциональными группами, присутствующими на поверхности полимерной матрицы, так и за счет координационного взаимодействия центрального катиона металла с электронодонорной группой полимера.

Варьируя время активации образца можно получать полимер с различной степенью разрыхления поверхности, что в свою очередь приводит к различному количеству макроцикла закрепленному на поверхности. При действии газового разряда на полимер происходит окисление поверхности и появление кислородсодержащих функциональных групп. Это, по сути, можно принимать как стадию инициирования процессов радикальной прививочной сополимеризации на поверхности материала с включением макроциклической компоненты.

Таким способом получена серия гибридных материалов на основе полипропилена и металлофталочиаинов различной природы и показано, что при активации полипропилена тлеющим разрядом степень закрепления выше по сравнению с активацией в торцевом разряде, что вероятно связано с большей площадью контакта полимер-разряд. Степень закрепления составляет 85 – 90 %.

Для всех образцов исследована каталитическая активность в модельной реакции окисления диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК). Полученные данные показали, что каталитическая активность гибридных материалов на два порядка выше по сравнению с некаталитическим окислением (табл.). Наивысшую активность показал катализатор на основе макроцикла 2, что можно объяснить наибольшей лабильностью координационного центра фталочиаиновой молекулы, связанной с поверхностью полимера бифункциональным спейсером.

Следует отметить, что эффективное окисление ДТК с использованием катализатора протекает только в щелочной среде. При этом тиол существует виде аниона RS⁻, что обусловлено смещением равновесия. $\text{RSH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{RS}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ вправо.

Первый кинетический порядок реакции окисления по ДТК, полученный для всех систем, в исследуемом концентрационном диапазоне ($2,7 \cdot 10^{-3}$ – $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), позволяет предположить, что лимитирующей стадией процесса окисления является образование частицы RS[•] с последующим превращением ее в алкилдисульфид.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00615).

Таблица. Эффективные константы скорости окисления ДТК в присутствии гетерогенных катализаторов.

полипропилен с нанесенным на поверхность макроциклом	активация тлеющим разрядом	активация торцевым разрядом
I	$25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
II	$42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
III	$28 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$12 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

Формирование тонких слоев оксида гафния для планарных и 3D-приборов нанoeлектроники методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения

Formation of thin layers of hafnium oxide for planar and 3D devices of nanoelectronics by plasma-enhanced atomic layer deposition

Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В.

Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V.

Физико-технологический институт Российской академии наук,

117218, Москва, Нахимовский пр-т, 34

E-mail: miakonkikh@ftian.ru

Plasma-enhanced atomic layer deposition method was used to deposit ultrathin (2-10 nm) planar and conformal layers of hafnium oxide. The growth was controlled by spectral ellipsometry and plasma radical composition was measured by optical emission spectroscopy. Dielectric permittivity and break down characteristics were measured.

Введение

Применение новых диэлектрических материалов в кремниевых интегральных приборах по мере уменьшения их размеров в ультрабольших ИС диктуется законами масштабирования и физическими ограничениями традиционного SiO₂ как изолятора в ультратонких слоях. В полевых нанотранзисторах подзатворный диэлектрик на основе SiO₂ становится туннельно-тонким при проектных нормах ИС менее 90 нм ($d_{\text{SiO}_2} = 1.2$ нм), что приводит к недопустимо высокому тепловыделению.

Промежуточным решением для 65-нм транзисторов стал SiON, однако для УБИС с нормами 45 нм и менее требуются материалы с еще большей диэлектрической проницаемостью (high-k диэлектрики), позволяющие увеличить толщину слоя в МДП-структуре без потери эффективности управления каналом транзистора.

Наиболее продвинутым кандидатом, удовлетворяющим разнообразным требованиям для подзатворного диэлектрика, является диоксид гафния HfO₂ и многослойные диэлектрики (стеки) на его основе [1].

Самонасыщающиеся реакции, протекание которых ограничено наличием свободных адсорбционных состояний на поверхности, позволяют с атомарной точностью контролировать рост слоев пленок и их свойства.

Такие возможности востребованы в существующей и перспективной КМОП-технологии, поскольку позволяют создавать пленки с высокой степенью однородности (равномерность толщины пленки по всей поверхности обрабатываемой пластины) и конформностью (одинаковость толщины пленки как на плоской поверхности, так и на горизонтальных и вертикальных стенках наноразмерных канавок).

В настоящей работе исследовалось плазмостимулированное атомно-слоевое осаждение (P-ALD) подзатворного диэлектрика HfO₂ на Si(100), позволяющее проводить процесс осаждения пленок оксида гафния при температурах не превышающих 300°C.

Технологический процесс был реализован на установке FlexAl (Oxford Instruments plasma Technologies, UK), обладающей возможностями проведения как термических, так и плазмостимулированных ALD-процессов.

Постановка эксперимента

В методе атомно-слоевого осаждения для формирования пленки используются повторяющиеся циклы поверхностных химических реакций с металлсодержащим прекурсором и окислительным прекурсором (рис. 1).

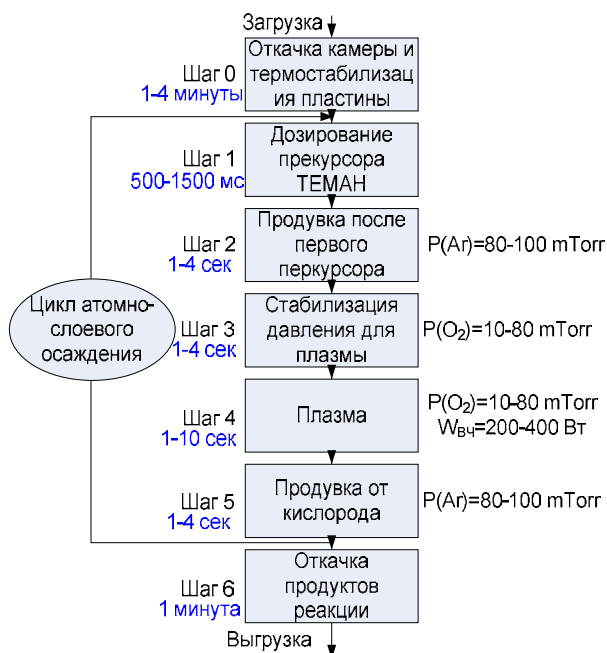


Рис.1. Процесса ALD-роста диэлектрика HfO_2 в установке FlexAl, включающая вспомогательные шаги и пространство исследованных технологических параметров

В качестве металлоорганического прекурсора был применен тетраэтилметиламид гафния (ТЕМАН), линейная формула $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_4$, на шаге окисления использовалась плазма O_2 низкого давления. Выбор металлоорганического прекурсора обусловлен рядом его физических свойств.

Во-первых, в отличие от широко применяемых в ALD хлоридов, ТЕМАН является жидкостью. Испарение такого прекурсора не требует нагрева до сотен градусов, а известная зависимость давления насыщенных паров от температуры позволяет точно дозировать прекурсор при его доставке в камеру. Для ускорения процесса используется метод барботирования, при котором через резервуар с прекурсором пробулькивается инертный газ (аргон, азот), насыщающийся парами и поступающий затем в камеру реактора.

Во-вторых, для ранее применявшегося термического процесса ALD с ТЕМАН и H_2O было установлено, что начальная стадия роста не зависит от состояния поверхности кремниевой пластины (естественный или термический окисел кремния, наличие на поверхности -ОН или -Н групп образующихся при удалении окисла).

Третьим важным требованием является достаточная стабильность соединения при температурах испарения и высокая реакционная способность при взаимодействии с горячей обрабатываемой пластиной.

Прекурсор ТЕМАН в ходе выполнения эксперимента поддерживался при температуре 75°C . Для предотвращения конденсации прекурсора в системе дозирования и на стенках камеры, клапаны и трубки прогревались до температуры не менее 100°C , а стенки камеры до 120°C .

Для генерации плазмы применяется ИСР источник с индуктором в виде цилиндрической спирали, отделенным от вакуумной камеры цилиндром из оксида алюминия. Источник плазмы достаточно удален от поверхности пластины, так что баланс частиц в диффузионной зоне истечения плазмы смещен в сторону атомарных радикалов O^* , плотность которых 10^{12} см^{-3} .

Концентрация ионов плазмы, измеренная методом зонда Ленгмюра, в области обрабатываемой пластины составляет порядка 10^9 см^{-3} , что при малой длительности плазменного процесса в цикле обеспечивает минимальный уровень плазменных повреждений структуры поверхности кремниевого кристалла.

Результаты и обсуждение

Атомно-слоевой синтез HfO_2 проводился при температурах подложки $250 - 300^\circ\text{C}$, толщина выращенных слоев – от 2 - 25 нм. Для контроля *in situ* процесса роста использовалась спектральная эллипсометрия в диапазоне длин волн 245-1000 нм; программное обеспечение эллипсометра Woolam M-2000X синхронизировало измерения в паузе между циклами P-ALD. Наблюдается линейный рост толщины пленки со скоростью $0.100 - 0.105 \text{ нм/цикл}$. Полученное значение скорости роста отвечает монослойному режиму осаждения.

Измерение соотношения гафния и кислорода HfO_x методом РФЭС в объеме пленки показало стехиометрический состав, плотность пленки, измеренная методом высокоразрешающей рентгеновской рефлектометрии 5.45 г/см^3 .

Однородность получаемых пленок на пластинах диаметром 150 мм - не хуже 1.5% для пленок с толщиной более 5 нм, и не хуже 2.5% для пленок с толщиной 2-4 нм.

Электрофизические свойства полученных образцов поперек оксида гафния наносился слой вольфрама, из которого методом фотолитографии создавались контактные площадки площадью $0.01-1 \text{ мм}^2$. Электрофизические измерения проводились на установке характеризации полупроводников Keithley SCS-4200.

Электрические свойства диэлектрика HfO_2 исследованы I-V-метрией в составе МДП-структур $\text{W/HfO}_2/\text{Si}$, проведены также

электрофизические измерения пленки оксида высокочастотной C-V-метрией.

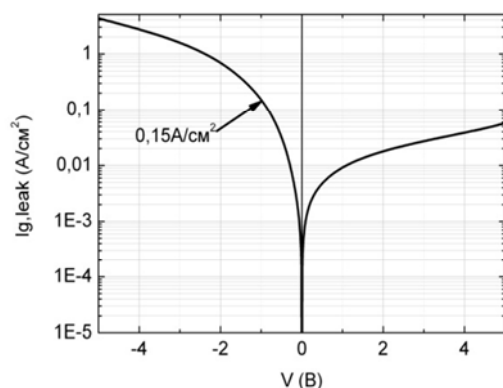


Рис. 2. Ток утечки затворной структуры W/HfO₂/Si

При напряжении на затворе 1В были получены максимальные значения тока утечки через диэлектрический слой $I_{g, leak}=0,16\text{A}/\text{cm}^2$ (рис. 2), что существенно ниже требуемых значений ($0,65\text{--}1\text{kA}/\text{cm}^2$). При аналогичных значениях эквивалентной толщины оксида токи утечки через слои диоксида и оксинитрида кремния достигают значений $1\text{--}5\text{kA}/\text{cm}^2$ [2].

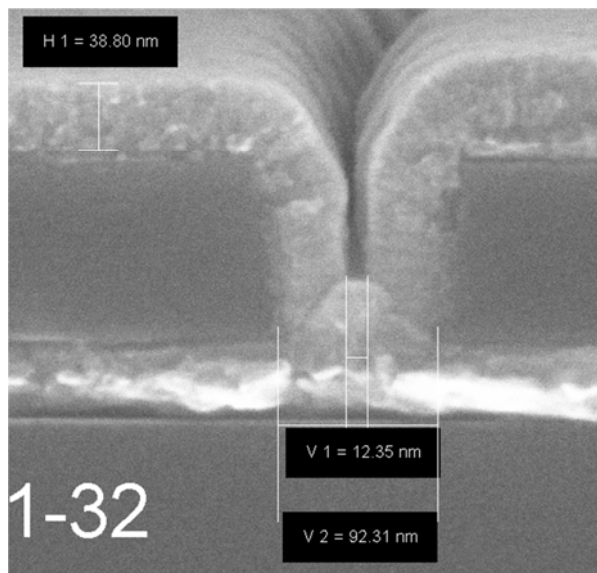


Рис. 3. Изображение в РЭМ заполнения щели $100\times 100\text{ нм}$ слоем HfO₂ толщиной 40 нм

Таким образом, переход от оксинитрида кремния к диоксиду гафния позволяет снизить токи утечки в затворной структуре нанотранзистора на 4-5 порядков. Для транзистора с шириной затвора 60 нм были получены максимальные значения тока утечки $I_{g, leak}=0,1\text{ нА}$ на 1мкм длины затвора.

Получены значения относительной диэлектрической проницаемости осажденного HfO₂ $\epsilon=23\text{--}25,2$, пробивные напряжения

$> 4\text{ МВ}/\text{см}$, что отвечает требованиям для 22-нм транзисторов.

Исследовалось осаждение оксида гафния на структуры в виде траншей шириной 40нм-1 мкм с аспектным отношением (отношение глубины к ширине) от 1 до 30. Установлена высокая степень конформности осаждения на свободную поверхность, боковую стенку и дно структуры (см. рис. 3).

Выводы

Разработан процесс получения сверхтонких (4-10 нм) слоев оксида гафния методом плазменно-стимулированного атомно-слоевого осаждения с применением in situ контроля процесса роста методом спектральной эллипсометрии. Исследованы электрофизические свойства полученных пленок.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант №14-07-00844.

Библиографический список

1. J.H. Choi et al. // Materials Science and Engineering R, **72** (2011), p.97–136.
2. H. Lee, S. Jeon, H. Hwang, “Electrical characteristics of a Dy-doped HfO₂ gate dielectric”, Appl. Phys. Lett, p. 2615 (2001).

Изменение свойств поверхности пленок сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом под воздействием разряда постоянного тока

Alteration of surface properties of the tetrafluoroethylene – vinylidene fluoride copolymer films under DC discharge action

Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Щеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.

Piskarev M.S., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Schegolikhin A.N., Shmakova N.A., Kuznetsov A.A.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com*

The study of the DC discharge action on the chemical structure of surface layer and contact properties of tetrafluoroethylene – vinylidene fluoride copolymer (F-42) films was carried out. It was shown, that DC discharge action results in significant decrease of contact angles and an increase of adhesion properties of F-42 films. It was shown that some changes of the chemical structure of the modified polymer surface were observed such as defluorination, creation of oxygene-containing groups and unsaturated fragments.

Введение

Сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом (Ф-42), обладает высокой химической стойкостью, повышенной устойчивостью к ультрафиолетовому и радиационному излучению, низким коэффициентом трения и является единственным фторсодержащим полимером, растворимым в органических растворителях (ацетоне, других кетонах и т.п.). Совокупность этих свойств обуславливает применение Ф-42 при создании лакокрасочных, различных покрытий, использовании в электротехнике, пищевой промышленности, медицине и других отраслях [1]. Как и все фторполимеры, Ф-42 обладает низкой поверхностной энергией и для ряда применений требуется улучшение его контактных свойств. Воздействие низкотемпературной плазмы широко используется для модифицирования поверхностных свойств полимеров и фторполимеров в частности, но работ по модифицированию Ф-42 нами в литературе не найдено.

Проведение таких исследований является, безусловно, актуальным. В этой связи целью настоящего исследования является изучение изменений химической структуры и свойств поверхности пленок Ф-42 под действием тлеющего разряда постоянного тока.

Результаты и их обсуждение

Пленки Ф-42 толщиной ~50 мкм получали методом полива из 10%-го раствора сополимера

в ацетоне. Методика модифицирования пленок в разряде постоянного тока описана нами в [2]. Пленки обрабатывали на аноде или катоде в проточном режиме при давлении рабочего газа воздуха ~13 Па, токе разряда (I) 10–50 мА, времени обработки (t) 10–60 с.

Было установлено, что обработка пленок на аноде и катоде при $I=50$ мА приводит к значительному уменьшению краевого угла смачивания по воде (θ) уже при $t=20$ с, а при $t=60$ с достигаются минимальные значения θ , равные 14° и 7° соответственно. Значение θ для исходной пленки составляет 90° .

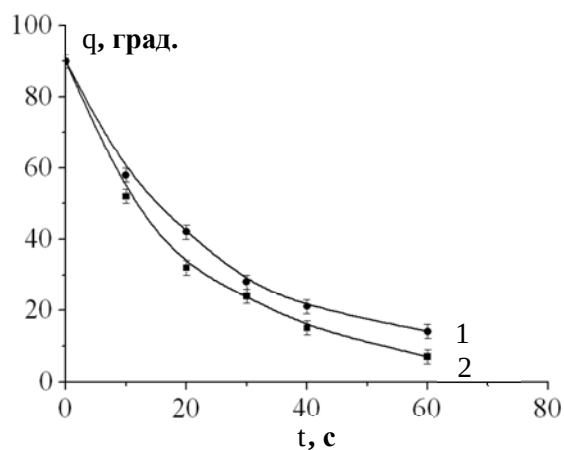


Рис. 1. Зависимость q по воде от времени воздействия (t) для пленки Ф-42, обработанной при $I=50$ мА на аноде (1) и катоде (2)

При хранении на воздухе увеличение θ наблюдается для пленок, обработанных как на катоде, так и на аноде; однако, даже через 14 сут

поверхность пленки, модифицированной на аноде, характеризуется величиной $\theta < 60^\circ$, которую принято считать границей гидрофильности, тогда после обработки пленки на катоде, θ достигает значения $\sim 80^\circ$.

Адгезионные характеристики пленок исследовали с помощью методики, разработанной авторами и описанной в работе [3]. Для исходной пленки величина сопротивления отслаиванию (A) составляла 63 ± 6 Н/м. Обработка пленок в разряде постоянного тока на аноде и катоде приводит к увеличению A более чем в 2.5 раза по сравнению с исходной пленкой. После хранения в течение 14 сут при комнатных условиях, а также после прогрева при 100°C в течение 30 мин большие величины A были характерны для пленок, модифицированных на аноде.

Изменения в химической структуре поверхностного слоя модифицированных пленок Ф-42 исследовали с помощью методов рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) и ИК-Фурье спектроскопии МНПВО.

По данным РФЭС обработка пленок Ф-42 в разряде постоянного тока на аноде и катоде приводит к уменьшению содержания атомов фтора с 58.9% до 22.1 и 23.8% соответственно, образованию сопряженных фрагментов цепи, а также карбонильных и перекисных групп в поверхностном слое сополимера.

Было отмечено, что пленки Ф-42 после обработки на аноде приобретали желтоватый оттенок. При растворении таких пленок в ацетоне остается небольшое количество нерастворимой фракции желтого цвета. Эта фракция была выделена для пленок, обработанных на аноде в течение 120 и 300 с, высушена и исследована методом ИК-Фурье спектроскопии МНПВО. Результаты для различных областей спектра в сравнении со спектром исходного сополимера представлены на рис. 2 (а, б, в). На рис.3. представлен разностный спектр, полученный вычитанием спектра исходного образца из спектра образца, обработанного на аноде при 50 мА в течение 60 с. Видно, что основные изменения происходят в областях спектра $2750\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2 а) и $1500\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ (рис. 2 б). Сравнение спектров позволяет предположить, что увеличение времени обработки пленки на аноде приводит не к увеличению образования новых функциональных групп, а к увеличению

образования двойных, по-видимому, сопряженных связей.

Поглощение, ед.

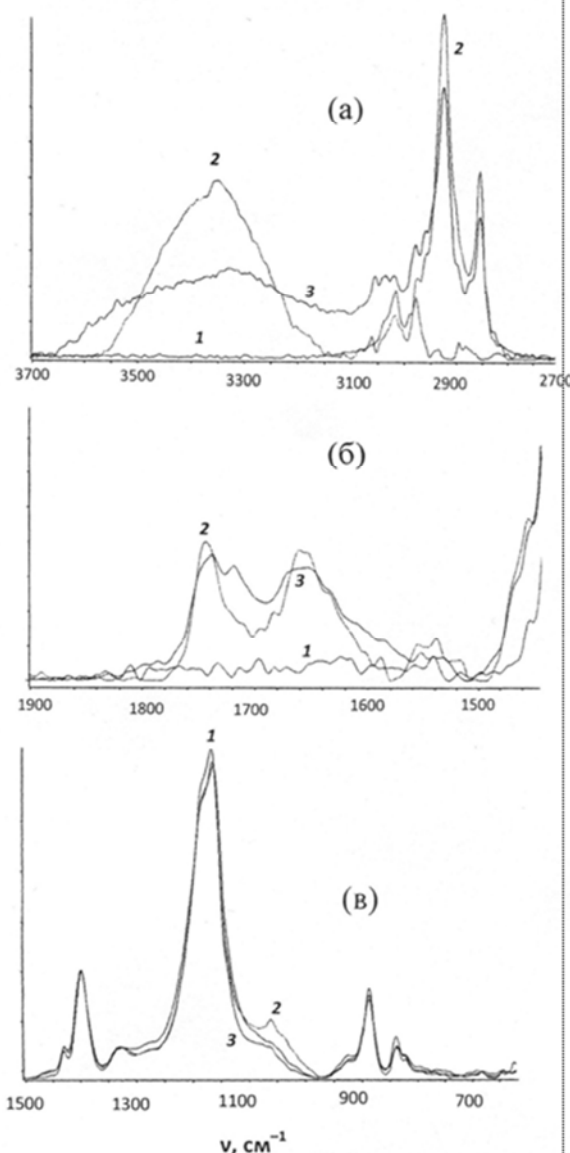


Рис. 2. ИК-спектры образцов исходной пленки Ф-42 (1) и модифицированной в плазме на аноде (50 мА) в течение 120 с (2) и 300 с (3) (отделенный нерастворимый в ацетоне слой) в соответствующих частотных диапазонах (а, б, в)

Полоса $\sim 3350\text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям гидроксильных групп в составе перекисной группы $-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. В разностном спектре появляются полосы при 1373 см^{-1} (зонтичные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в составе групп CH_3) и при 2960 см^{-1} , подтверждающие образование групп CH_3 как концевых при деструкции цепи.

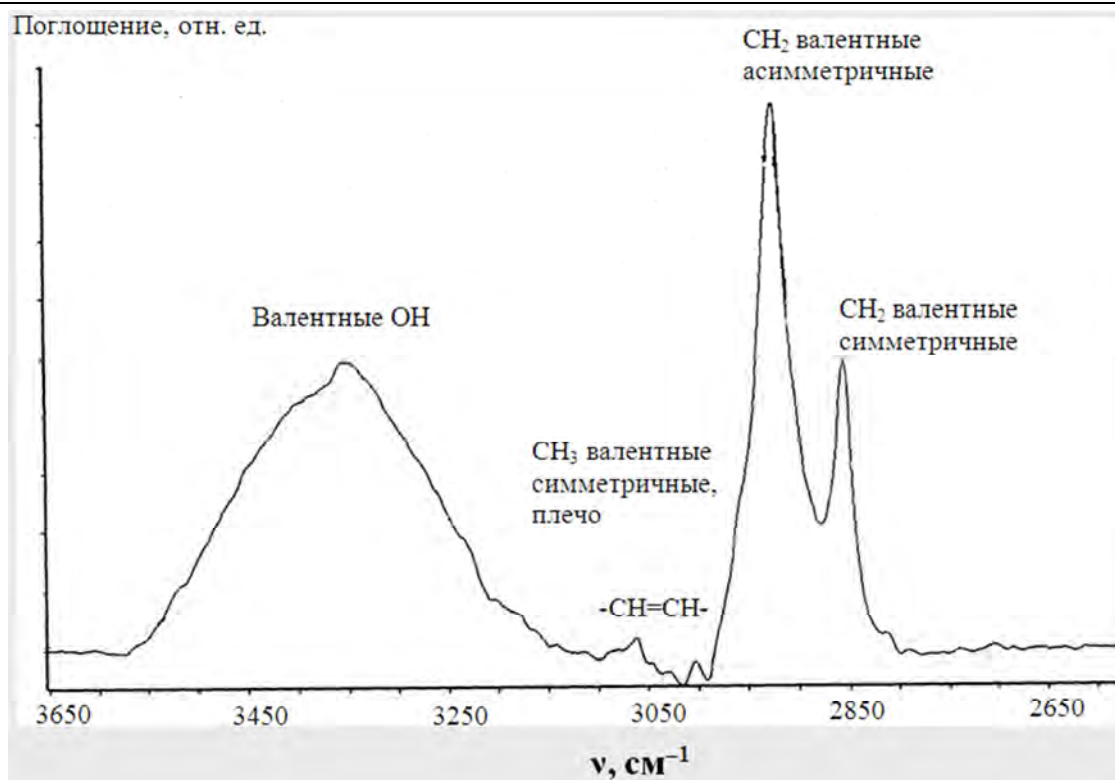


Рис.3. Разностный ИК-спектр, полученный путем вычитания спектра исходного образца Ф-42 из спектра отделенного нерастворимого в ацетоне слоя (модификация в плазме на аноде 50 мА, 60 с)

В разностном спектре заметны полосы при 3060 и 3002 см^{-1} , которые. Появляются также полосы (на рис. 3 в виде плеча) при 2960 см^{-1} , принадлежащие, возможно, колебаниям С–Н в группах CH_3 , которые образуются при деструкции в качестве концевых групп. Колебания алифатических С–Н в метиленовых звеньях CH_2 сдвигаются в область меньших частот, характерных для полиолефинов, по-видимому, они перестают быть «замурованными» в окружении CF_2 , возможно за счет деструкции цепей. Обнаруженная полоса валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (1743 см^{-1}) связана с образованием под воздействием плазмы карбонильных групп, присутствие которых косвенно подтверждается также наличием сильного поглощения в области 1040–1060 см^{-1} . Интенсивные полосы поглощения при 1111 и 1151 см^{-1} свидетельствуют об образовании гидроксильных групп ОН, а полоса при 1660 см^{-1} – о наличии двойных связей.

Наблюдаемые изменения свидетельствуют об образовании новых кислородсодержащих групп, ненасыщенных структур и сшивок макромолекул и согласуются с данными РФЭС.

Таким образом, установлено, что модифицирование пленки Ф-42 в разряде постоянного тока на аноде и катоде приводит к

существенному улучшению ее контактных свойств, сохраняющихся в течение длительного хранения и при нагревании. Модифицированные пленки обладают высокими адгезионными свойствами по данным Т-теста, наибольшая величина A характерна для пленок, обработанных на аноде. Экспериментально показано, что при длительной обработке на пленки аноде (50 мА, ≥ 60 с) на поверхности образуется сшитый желтоватый слой, нерастворимый в ацетоне. Методом Фурье-ИК-спектроскопии проведено изучение химической структуры этого слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-324-2012.3 и НШ-1683-2014.3.

Библиографический список

1. <http://plastpolymer.org>
2. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. 1997. Т. 31. № 2. С. 141.
3. Яблоков М.Ю., Кечежян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. 2009. Т. 43. № 6. С. 569.

**Адгезионные свойства пленок полифторолефинов,
модифицированных в разряде постоянного тока**
Adhesion properties of polyfluoroolefin films modified by DC discharge

Пискарев М.С., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.

Piskarev M.S., Kechek'yan A.S., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Kuznetsov A.A.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com*

The technique of quantitative measurements of adhesion properties of polyfluoroolefin films modified by plasma was developed. It was shown, that plasma action results in significant and stable in time increase of adhesion properties of polyfluoroolefin films.

Введение

Полифторолефины (ПФО) обладают комплексом уникальных свойств, таких как высокие диэлектрические характеристики, термо- и химическая стойкость, низкий коэффициент трения. Однако ПФО характеризуются крайне низкой поверхностной энергией и для ряда применений, связанных с совмещением ПФО с другими материалами, необходимо модифицирование их поверхностных свойств. Ранее нами было показано, что обработка в тлеющем разряде постоянного тока позволяет значительно повысить поверхностную энергию пленок ПФО и придать им свойство гидрофильности [1]. Был также разработан метод, позволяющий количественно измерить адгезионные характеристики модифицированных в плазме пленок [2].

Цель данной работы – исследование адгезионных характеристик пленок полифторолефинов, модифицированных в тлеющем разряде постоянного тока на катоде и аноде в зависимости от химической структуры полимеров, параметров обработки, времени хранения на воздухе и температуры изотермического прогрева обработанных образцов.

Результаты и их обсуждение

В качестве объектов исследования использовали промышленные пленки политетрафторэтилена (Ф4, толщина 40 мкм), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф4МБ, 80 мкм), сополимера тетрафторэтилена с перфторпропилвиниловым эфиром (Ф50, 50 мкм), поливинилиденфторида (Ф2М, 80 мкм) и

сополимера тетрафторэтилена с этиленом (Ф40, 50 мкм).

Методика модифицирования полимерных пленок в разряде постоянного тока подробно описана в [3]. Образцы помещали на аноде или катоде, обработку осуществляли в проточном режиме при давлении рабочего газа (воздух) 10–20 Па, токе разряда 50 мА в течение 60 с.

Для определения адгезионных характеристик использовали разработанный авторами метод Т-теста, основанный на количественном измерении сопротивления отслаивания (А) стандартной ленты Scotch®810 шириной 19 мм от поверхности исследуемого образца. Подробно данная методика описана в работе [2].

В таблице представлены данные Т-теста для всех исследованных пленок в зависимости от способа обработки, времени хранения на воздухе и изотермического прогрева обработанных образцов при 150°C в течение 30 мин. Исследованные полимеры можно разделить на две группы: перфторированные ПФО (Ф4, Ф4МБ, Ф50) и ПФО, содержащие в своей структуре атомы водорода (Ф2М, Ф40). Первые изначально имеют меньшие значения А, что коррелирует с более низкой поверхностной энергией этих полимеров [1].

Модификация в разряде постоянного тока приводит к существенному увеличению значений А всех полимеров независимо от способа обработки. Для перфторированных полимеров более эффективной является обработка на аноде, а для полимеров, содержащих в своем составе водород, – на катоде.

Таблица. Сопротивление отслаивания (*A*) пленок полифторолефинов, модифицированных в разряде постоянного тока

Полимер	Обработка	A, Н/м		
		После обработки ¹	После хранения ²	После прогрева ³
Ф4	–	30±6		
	На аноде	200±10	189±9	168±9
	На катоде	134±4	78±5	81±8
Ф4МБ	–	33±4		
	На аноде	162±14	177±14	63±7
	На катоде	153±8	154±15	75±8
Ф50	–	34±5		
	На аноде	202±12	179±9	132±9
	На катоде	144±9	120±8	104±9
Ф2М	–	95±4		
	На аноде	133±8	143±8	113±9
	На катоде	166±12	167±17	93±8
Ф40	–	61±4		
	На аноде	188±5	140±10	127±7
	На катоде	212±17	166±12	94±7
Scotch®810/Scotch®810		198±5		

¹воздух, 10–20 Па, 50 мА, 60 с. ² 14 сут при комнатных условиях. ³ 150°C, 30 мин.

Ранее нами было показано [4], что улучшение контактных свойств модифицированных в разряде постоянного тока пленок полифторолефинов обусловлено, главным образом, уменьшением количества фторсодержащих групп и образованием карбонильных и перекисных групп в поверхностном слое полимеров.

При хранении на воздухе в течение 14 сут модифицированных на аноде образцов величина *A* уменьшается незначительно, тогда как для образцов, обработанных на катоде, это уменьшение было заметным.

Прогрев при 150°C в течение 30 мин приводит к уменьшению величины *A* для всех модифицированных в разряде пленок ПФО. Для пленок ПФО, обработанных на аноде, за исключением Ф4МБ, значения *A* изменяются в меньшей степени, чем на катоде. Вероятно, это связано с тем, что химическая структура поверхностного слоя модифицированных на аноде пленок содержит большее (чем при обработке на катоде) количество сопряженных и полисопряженных фрагментов цепи и сшивок, затрудняющих релаксационные процессы, ответственные за изменение контактных свойств пленок ПФО при прогреве [4].

Таким образом, воздействие разряда постоянного тока приводит к значительному и устойчивому во времени увеличению адгезионных характеристик пленок ПФО. Для

перфторированных полимеров более эффективной является обработка на аноде, а для полимеров, содержащих в своем составе водород, – на катоде. Пленки ПФО, обработанные на аноде, в меньшей степени подвержены ухудшению адгезионных характеристик при температурном воздействии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-324-2012.3 и НШ-1683-2014.3.

Библиографический список

1. Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Яблоков М.Ю., Кечежян А.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. **2012**. Т.55. № 4. С. 35.
2. Яблоков М.Ю., Кечежян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*, **2009**. Т. 43. № 6. С. 569.
3. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. **1997**. Т. 31. № 2. С. 141.
4. Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. **2012**. Т. 46. № 2. С.70.

Модификация пленок сополимера тетрафторэтилена с перфторпропилвиниловым эфиром в разряде постоянного тока

Modification of tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinylether copolymer films by DC discharge

Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Сурин Н.М., Щеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.

Piskarev M.S., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Surin N.M., Schmakova N.A., Kuznetsov A.A.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70
E-mail: mikhailpiskarev@gmail.com*

The study of the DC discharge action on the chemical structure of surface layer and surface properties of tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinylether copolymer (F-50) films was carried out. It was shown, that DC discharge action results in significant decrease of contact angles and an increase of surface energy of the copolymer. The treatment at the anode, rather than the cathode, has been found to be more effective for this copolymer. The emergence of new oxygen-containing groups on the plasma treated surface has been detected by XPS, and their formation is supposed to be responsible for the alteration in the surface properties of the copolymer.

Введение

Сополимер тетрафторэтилена с перфторпропилвиниловым эфиром (Ф50) является термопластичным аналогом политетрафторэтилена и обладает химической стойкостью к агрессивным средам, высокими диэлектрическими показателями, диапазоном рабочих температур от -196 до $+250^{\circ}\text{C}$ и, что выделяет этот полимер среди других полифторолефинов, прозрачностью в видимой части спектра [1]. Ф50 обладает низкой поверхностной энергией и для ряда применений необходимо модифицировать его поверхность для создания адгезионного контакта с другими материалами. Ранее нами было показано, что обработка пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока является эффективным способом увеличения их поверхностной энергии и контактных свойств [2].

В этой связи целью данной работы является изучение поверхностных свойств и химической структуры пленок Ф50, модифицированных в разряде постоянного тока.

Результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследования использовали промышленные пленки Ф50 (толщиной 50 мкм) производства ОАО «Пластполимер» г. Санкт-Петербург.

Методика модификации пленок в разряде постоянного тока подробно описана в [3]. Образцы помещали на аноде или катоде и обрабатывали в проточном режиме при давлении рабочего газа (воздух) ~ 13 Па, токе разряда 10–60 мА в течение 10–60 с. Исследования контактных свойств сополимера проводили гониометрическим методом по воде (бидистилляту) и глицерину с последующим расчетом полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов [4]. Исходная пленка характеризовалась значениями $\theta_{\text{вода}} = 112^{\circ}$ и $\theta_{\text{глиц.}} = 95^{\circ}$. Химический состав и структуру поверхности изучали методами Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Адгезионные свойства характеризовали величиной сопротивления отслаиванию согласно разработанному нами методу Т-теста [5]. Спектры поглощения и пропускания исходных и модифицированных пленок в диапазоне длин волн от 200 до 600 нм измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-2501PC. Измерения всех характеристик проводили как непосредственно после обработки пленок в плазме, так и после хранения на воздухе при комнатных условиях в течение 14 сут и после изотермического на воздухе при атмосферном давлении в течение 30 мин.

Было установлено, что обработка в разряде постоянного тока приводит к значительному уменьшению $\theta_{\text{вода}}$, а при $\tau=60$ с достигаются наименьшие значения θ . Обработка на аноде более эффективна, чем на катоде. В таблице представлены поверхностные характеристики исходной пленки, а также пленки, модифицированной на аноде и катоде (50 мА, 60 с), сразу после обработки в плазме и после хранения на воздухе при комнатных условиях в течение 14 сут и после прогрева в течение 30 мин при 150°C. Видно, что воздействие плазмы приводит к уменьшению θ по воде и глицерину, более чем к двукратному росту поверхностной энергии и к многократному возрастанию ее полярного компонента. Пленка становится гидрофильной.

Из данных, представленных в таблице, видно, что при хранении на воздухе и после прогрева наблюдалось ухудшение контактных

свойств пленок, обработанных на аноде и на катоде. Тем не менее, у модифицированной на аноде пленки величины, γ , и γ^p оставались заметно выше, чем у исходной, как после хранения, так и после прогрева. У модифицированной на катоде пленки было отмечено снижение γ и γ^d практически до начального значения, однако величина γ^p оставалась выше, чем у исходной.

Данные, полученные методом РФЭС, представлены на рисунке. Показаны C_{1s} спектры исходной (а), модифицированной в разряде на аноде (б), а затем хранившейся в течение 14 сут при комнатных условиях (г) или прогретой при 150° (д) пленки сополимера. В спектре исходной пленки представлены два пика: основной с максимумом при 288.7 эВ, характерный для фторуглеродного «скелета» цепи и групп C–O–C, и пик при 291 эВ, отвечающий группам CF₂ и CF₃ (боковая цепь).

Таблица. Поверхностные свойства пленок Ф50, модифицированных в разряде постоянного тока

Образец		θ , град.		Поверхностная энергия, мДж/м ²		
		По воде	По глицерину	γ	γ^d	γ^p
Исходный		112	95	21.34	21.31	0.03
Обработан на аноде	После обработки ¹	54	48	46.2	17.3	28.9
	После хранения ²	68	65	34.4	11.1	23.3
	После прогрева ³	85	76	24.6	8.6	16.0
Обработан на катоде	После обработки ¹	70	63	33.9	16.2	17.7
	После хранения ²	83	73	26.7	18.1	8.6
	После прогрева ³	105	93	16.7	15.2	1.5

¹ обработка 50 мА, 60 с; ² хранение 14 сут на воздухе при комнатных условиях; прогрев 150°C в течение 30 мин.

После обработки пленки в разряде вид спектра C_{1s} (б) претерпевает существенные изменения. При его разложении выделено 3 пика: (1) в области 283 эВ (C=C, C–C), (2) – 287 эВ (C–O, C–O–C, C–CF), (3) – 292 эВ (CF₂, CF₃). Заметно увеличивается также интенсивность пика (2), что указывает на образование новых кислородсодержащих групп. Таким образом, пленка становится более гидрофильной как за счет образования полярных групп различного строения, так и за счет уменьшения количества фторсодержащих групп на поверхности.

В спектре C_{1s} пленки после длительного хранения (в) наблюдается заметное увеличение интенсивности пика (3), отвечающего группам CF₂ и CF₃, и уменьшение интенсивности пика (1), связанного с углеродным скелетом полимера. Уменьшается ширина и несколько снижается интенсивность пика (2), связанного как с кислородсодержащими группами в составе полимера, так и с группами типа C–CF. Вид спектра C_{1s} пленки сополимера после прогрева (г)

заметно отличается как от спектра модифицированной пленки, так и от спектра пленки после хранения. Интенсивность пика (3) по сравнению с пиком (2) намного больше, чем в спектре пленки и после модифицирования, и после хранения, что связано с наибольшим содержанием F на поверхности и отвечает максимальным значениям краевого угла смачивания. Интенсивность пика (2) является наименьшей по сравнению со спектрами (б) и (в), а интенсивность пика (1) заметно выше, чем у пленки после длительного хранения.

Образование новых кислородсодержащих групп и уменьшение количества фтора на поверхности пленки в результате модифицирования было подтверждено методом Фурье-ИК-спектроскопии. После обработки на аноде увеличивается интенсивность полос поглощения в области 3500–3600 см⁻¹, связанных с ростом адсорбции воды на поверхности полимера.

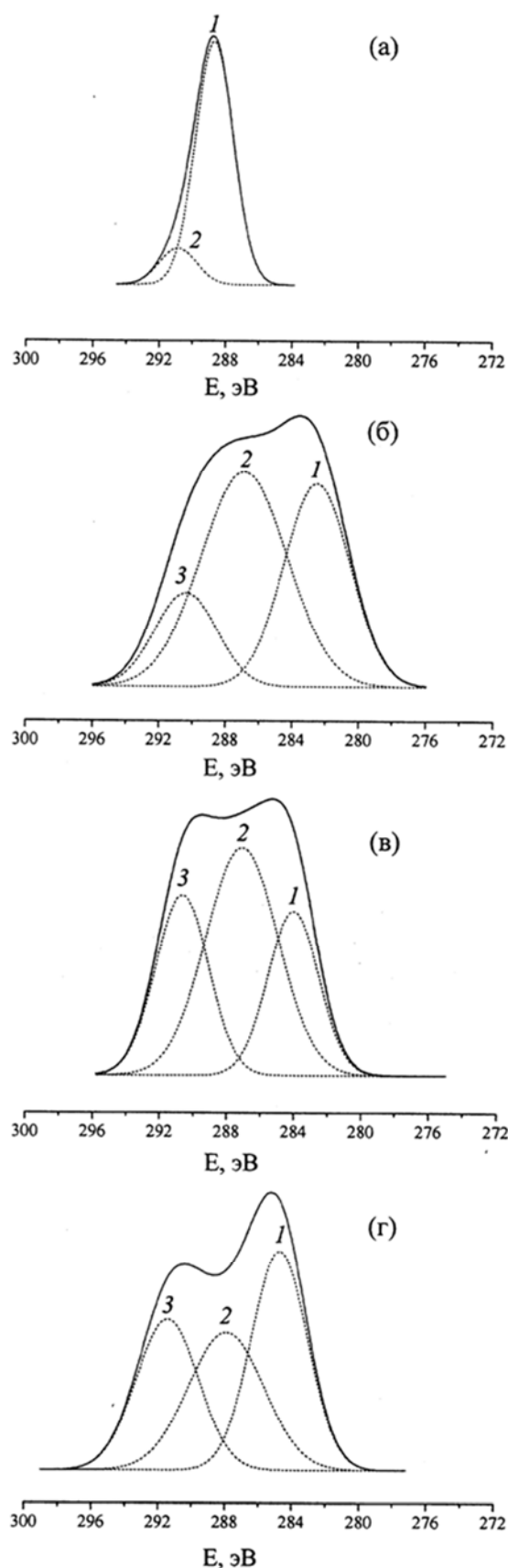


Рисунок. Спектры C_{1s} РФЭС пленок Ф50: исходной (а); модифицированной на аноде при $I = 50$ мА, $\tau = 60$ с (б); модифицированной на аноде и хранившейся в течение 14 сут (в) и модифицированной на аноде и прогретой при 150° (г).

Увеличиваются также полосы поглощения при 1825 см^{-1} и в области $1720\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Первая относится, по-видимому, к валентным колебаниям $C=O$ в группе $-COF$, а вторая может быть отнесена к двойным связям $C=C$, возникающим при отрыве атомов фтора в полимере.

Исходные пленки имеют плохую адгезию – сопротивление отслаиванию $A=34.5\pm 5$ Н/м. После обработки на аноде A возрастает до 202 ± 5 Н/м, а на катоде до 144 ± 5 Н/м. После длительного хранения и нагревания адгезия пленки несколько снижается, однако остается в 4–5 раз выше, чем у исходной.

С помощью метода оптической спектроскопии получены данные по светопропусканию в области длин волн от 200 до 600 нм для исходной и модифицированных на аноде и катоде пленок. У исходной пленки светопропускание понижается от 85% на длине волны 600 нм до 23% на длине волны 200 нм. После обработки на катоде ее пропускание практически не изменяется. В результате обработки на аноде пропускание пленки понижается от 83% на длине волны 500 нм до 14% на длине волны 200 нм, однако интегральное светопропускание в этом диапазоне уменьшается всего на 3.3%.

Полученные результаты показывают, что модифицирование пленки Ф50 в разряде постоянного тока позволяет существенно улучшить контактные свойства поверхности и практически не влияет на ее светопропускание.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-324-2012.3 и НШ-1683-2014.3.

Библиографический список

1. <http://plastpolymer.org>
2. Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. **2012**. Т.55. № 4. С. 35.
3. Гильман А.Б., Драчев А.И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Потапов В.К. // *Химия высоких энергий*. **1997**. Т. 31. № 2. С. 141.
4. Wu S. *Polymer Interfaces and Adhesion*. N.Y.: Marcel Dekker, **1982**. p. 152.
5. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // *Химия высоких энергий*. **2009**. Т. 43. № 6. С. 569.

Применение плазмы H_2 и NH_3 в процессах PEALD для формирования интерфейсного слоя в структурах с high-k диэлектриками

H_2 and NH_3 plasma treatment in PEALD for formation of interface layer in the high-k gate stacks

Рогожин А.Е., Мяконьких А.В., Соснина А.Ю.*, Руденко К.В.

Rogozhin A.E., Miakonkikh A.V., Sosnina A. Yu., Rudenko K.V.

Физико-технологический институт Российской академии наук, 117218, Москва,
Нахимовский пр-т, 36/1, E-mail: rogozhin@ftian.ru

*Московский физико-технический институт (Государственный университет), 141700,
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9

Influence of in situ hydrogen and ammonia plasma pretreatment in PEALD reactor on electrical characteristics was considered. Both pretreatments lead to considerable decrease in interface trap density. Processing in ammonia plasma results in 10% EOT reduction.

Введение

В 2010 гг. микроэлектронная промышленность перешла к материалам на основе гафния в технологии производства затворных стеков ($Me/HfO_2/IL/Si$, IL – интерфейсный слой) высокочастотных МОП транзисторов. Это позволило перейти к приборам с проектной нормой 45 нм [1]. Для перехода к проектным нормам менее 32 нм предполагается использовать технологию утонения интерфейсного слоя [2], которая позволяет получить затворные стеки с эквивалентной толщиной оксида (ЭТО) 0,6-0,7 нм. Уменьшение толщины интерфейсного слоя менее 0,4 нм негативно сказывается на пороговом напряжении и надежности прибора [3]. Для дальнейшего развития уже в 2020 г. потребуются другие решения. Одним из возможных решений является технология повышения диэлектрической проницаемости интерфейсного слоя, например, с помощью пассивирующего подслоя SrO [4] ($IL=SiSr_xO_y$) или диффузии La из слоя La_2O_3 [5] ($IL=SiLa_xO_y$).

Одним из возможных подходов к повышению диэлектрической проницаемости промежуточного слоя является его нитридизация в процессе предварительных *in situ* отжига или плазменной обработки в азоте или аммиаке. С другой стороны, предварительная *in situ* плазменная обработка в водороде может приводить к утонению промежуточного слоя SiO_2 .

Существенной проблемой для приборов на основе материалов с высокой диэлектрической проницаемостью может быть высокая плотность

зарядовых состояний на границе диэлектрик-полупроводник. Известно, что обработка в водородосодержащей плазме может привести к пассивации поверхности кремния и снижению плотности активных зарядовых состояний [2].

Результаты и их обсуждение

Исследовались МОП структуры $W/HfO_2/IL/Si$ (IL – промежуточный слой), сформированные на подложках $Si(100)$. Перед формированием структур все подложки обрабатывались в растворах $H_2O_2:NH_4OH:H_2O$ и $HF:H_2O$. Возможно, что при транспортировке пластин на их поверхности образовался тонкий слой естественного окисла. Согласно результатам измерений методом спектральной эллипсометрии толщина этого слоя составляет около 0,8 нм. В качестве диэлектрика использовался HfO_2 , осажденный по отработанной технологии [6, 7] методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения. Некоторые подложки перед осаждением диэлектрика обрабатывались *in situ* в плазме водорода или плазме аммиака, создаваемой удаленным ICP источником (концентрация ионов в зоне подложки порядка 10^9 см^{-3} , мощность 500 Вт, рабочее давление 200 мТорр, температура подложки 300°C) в течение 10 мин. Изучалось влияние такой обработки на характеристики МОП структур с помощью IV и CV метрии.

Обработка в плазме водорода привела к незначительному уменьшению ЭТО в МОП структурах. По всей видимости, это связано с утонением в плазме слоя естественного окисла. Обработка в плазме аммиака привела к более

заметному уменьшению ЭТО (приблизительно на 10%). Это можно объяснить нитридизацией естественного окисла кремния. Обработка в плазме водорода и аммиака привела к снижению плотности зарядовых состояний на границе диэлектрик-полупроводник с $(5-10) \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{12}$ $\text{см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Плотность зарядовых состояний оценивалась с помощью метода высокочастотных CV характеристик [8]. По всей видимости, это связано с пассивацией поверхности кремния водородом.

Необходимо отметить, что обработка в плазме водорода или аммиака не привела к росту токов утечки в МОП структуре. Кроме того, параметры надежности (TDDb) МОП структур не отличаются для образцов обработанных и необработанных в плазме водорода или аммиака.

Выводы

Таким образом, предварительная обработка в плазмах водорода и аммиака поверхности кремниевой пластины непосредственно перед плазмостимулированным процессом ALD HfO_2 приводит к снижению плотности зарядовых состояний на границе диэлектрик-полупроводник. При обработке в плазме аммиака предположительная нитридизация промежуточного слоя приводит к уменьшению ЭТО. Подобная обработка не приводит к росту токов утечки в МОП структуре.

Библиографический список

1. International technology roadmap for semiconductors, www.itrs.net (**2008**).
2. Ando T., *Materials* **2012**, 5, 478-500.
3. Miyata N., Yasuda T., Abe Y., *J. Appl. Phys.* **2011**, 110, 074115.
4. Marchiori C., Frank M., Bruley J., Narayanan V, Fompeyrine J., *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 052908.
5. Ando T., Frank M., Choi K., Choi C. *et al*, *Proc.IEDM* **2009**, 423.
6. Miakonkikh A., Rogozhin A., Rudenko K., Orlikovsky A., *Proc. ICMNE* **2012**, O3-24.
7. Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В., Лукичев В.Ф., Орликовский А.А., *Интеграл* **2013**, 3-4, 16.
8. Nicollian E., Brews J., MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology, Wiley, **1982**.

Плазмохимический синтез оксидных соединений кобальта из его водных растворов

Plasma-chemical synthesis of cobalt oxide compounds from its aqueous solutions

Сергеева О.В.

Sergeyeva O.V.

Украинский государственный химико-технологический университет
49005 г.Днепропетровска, пр-т Гагарина, 8
E-mail: ov.sergeeva@mail.ru

In this study we investigated the oxides obtained as result of plasma chemical treatment of water solution Co (II).

Введение

В настоящее время наблюдается активность в области разработки катодных материалов на основе оксидных соединений. Оксиды кобальта известны как катализаторы многих химических процессов. Оксидные соединения Co в настоящее время широко применяются в технике, производстве керамики и красителей. Из способов их получения известны многостадийный, включающий высокотемпературный отжиг [1] и сравнительно недавно разработанный метод электрохимического синтеза оксидных соединений из водных растворов [2,3].

Привлекательность использования плазмохимического получения оксидных соединений кобальта из водных растворов состоит в возможности их получения, минуя многочисленных промежуточные стадии [1] и позволяющее исключить введение дополнительных лигандов [2,3].

Результаты и их обсуждение

Исследования проводились с помощью плазмохимического реактора с водяным охлаждением. Электроды располагались следующим образом: анод – в газовой фазе, катод – заглублен в жидкость. Расстояние от поверхности до анода составляло от 4 до 7 мм. В качестве реагентов использовались: дистиллированная вода, KOH, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

В реактор помещался $\text{Co}(\text{OH})_2$ в дистиллированной воде.

Получение $\text{Co}(\text{OH})_2$ проводилось по реакции (1) при обычной температуре и при осаждении небольшим избытком раствора KOH.



Далее с помощью центрифугирования отделялся $\text{Co}(\text{OH})_2$ и промывался дистиллированной водой.

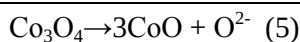
При обработке использовался как свежий раствор синего цвета (α - форма) так и отстоявшийся – розового (β -форма).

При обработке в реакторе в результате действия контактной неравновесной плазмы пониженного давления происходит превращение двухвалентного гидроксида в смесь соединений оксидно-гидроксидного типа, что проявляется в изменении цвета от светлого к бурому. При добавлении небольшого количества перекиси водорода в раствор α - форма практически сразу переходит в β -форму, а при плазмохимической обработке происходит появление бурого оттенка уже через 15 с обработки. Таким образом, гидроокись кобальта окисляется с изменением цвета окраски из розового в бурый. Окисление ускоряется добавлением перекиси водорода.

При этом, как обычно, процесс начинается с катодного пятна на разделе границы фаз газ – жидкость. Без добавления перекисных соединений раствор последовательно меняет окраску с синей на зеленую с последующим переходом к желто-оранжевой и при обработке в течение более 300 с начинает буреть.

Примерный механизм процесса можно описать в виде реакций (2-6):





Полученный осадок, после окончания обработки отделяли от жидкости центрифугированием и затем сушили при комнатной температуре.

Осадки имели диапазон окраски от серо-зеленого до бурого и черного, в зависимости от времени обработки и введения добавок, что позволяет предположить наличие различных оксидных соединений кобальта. Например, Co_3O_4 , CoO . Наличие OH -группы указывает на возможное присутствие гидроксидов. Это подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного на установке ДРОН-3, показавшие наличие бета-формы гидроксида кобальта (II), CoO , Co_3O_4 . На рис.1 приведены характеристики одного из осадков, полученного после обработки $\text{Co}(\text{OH})_2$ в дистиллированной воде в течение 180с.

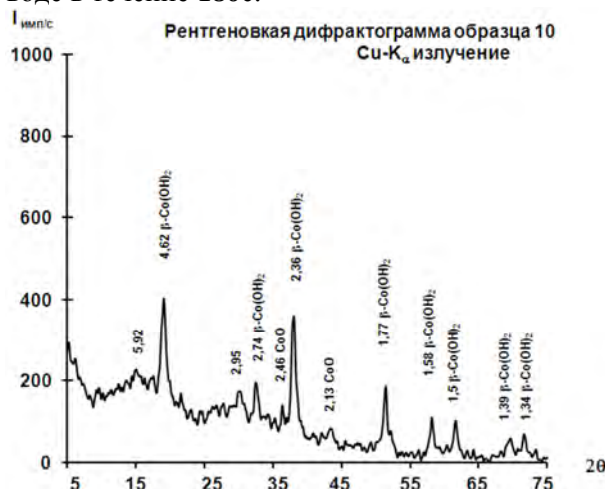


Рис.1 Рентгеновская дифрактограмма.

Продолжительность плазмохимической обработки образца 180с, сушка при комнатной температуре.

Количество оксидных соединений растёт при увеличении продолжительности обработки

Содержание кобальта в исследуемом осадке определяли рентгенофлуоресцентным анализом. Термогравиметрический анализ был выполнен на оборудовании “Дериватограф – С”. Навеска составляла 40 мг, скорость нагрева 5 °С·мин⁻¹, общее количество воды и OH -групп оценивали, с помощью термогравиметрических исследований исходя из потери веса в температурном интервале 20-600 °С.

Результаты анализа приведены в таблице. Показано, что исследуемые осадки являются соединениями, в которых содержится вода и гидроксильные группы, что делает их перспективными в использовании в качестве катодных материалов в химических источниках тока. Рентгеноструктурный анализ показал, что при соблюдении параметров обработки и сушки состав осадков легко воспроизводится. Также очевидно, что полученные результаты близки к полученными авторами работ[2-3], но при этом не требуют введения в раствор лиганда NH_4F .

Вывод

Плазмохимическим методом синтезированы обводненные соединения, в которых содержится вода и гидроксильные группы, а также CoO , Co_3O_4 . Варьируя параметры процесса плазмохимической обработки можно управлять получением каждого продукта. Изменяя условия сушки можно получать осадки с определенными характеристиками. Все вышеперечисленное указывает на перспективность данных исследований для разработок, включающих в себя разработку химических источников тока.

Таблица. Состав оксидных соединений кобальта в зависимости от условий его получения

Состав оксидных соединений после сушки, % масс				Длительность плазмохимической обработки раствора, с	Добавки в раствор перед обработкой	Цвет исходного раствора перед обработкой	Цвет осадка	
Co	O	OH	H ₂ O				До сушки	После сушки
72,1	16	3	8,8	300	H ₂ O ₂ , 3%-15мл/л	синий (α-форма Co(OH) ₂)	бурый	темно-коричневый
71,9	17	5	6,1	900	H ₂ O ₂ , 3%-15мл/л	– //–	бурый	черный
67,2	17	6,8	9,0	180	-	розовый (β-форма Co(OH) ₂)	светло-коричневый	светло-коричневый
67,1	16	7,1	9,5	120	-	– //–	светло-коричневый	светло-коричневый
68,6	16	7,3	8,1	300	-	– //–	светло-коричневый	светло-коричневый
48,1	22,9	12	16	90	-	синий (α-форма Co(OH) ₂)	зеленый	сери-зеленый
47,2	26,8	12	14	100	-	– //–	зелено-коричневый	коричнево-серый
47,9	24,1	13	15	120	-	– //–	зелено-коричневый	коричневый
48,4	26,6	12	12	240	-	– //–	коричневый	коричневый

Примечания:

* раствор обработан плазменным разрядом (I=100 мА, давление в реакторе Р = 20кПа, катод – полностью заглублен в раствор, анод находится в газовой фазе).

Библиографический список

1. Пат. РФ №2036153, Россия, C01G51/04. Способ получения оксида кобальта [Текст] / Хохлов О.И.; Новиков Л.Г.; Подвальный Л.С.; Пименов Л.И.; Василенко П.И.; Пьянков А.И.; Щеблыкина А.Н. Заявитель: ТОО "Оксид", Патентообладатели: Хохлов Олег Игоревич; Новиков Леонид Герасимович; Подвальный Лев Соломонович; Пименов Леонид Иванович; Василенко Павел Иванович; Пьянков Анатолий Иванович; Щеблыкина Алевтина Николаевна. - № и 5051434/26; заявл. 07.07.1992; опубл. 27.05.1995
2. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Стадник О.А. и др. Электрохимический синтез наноструктурных оксидов Cr, Mo, Co и их свойства // *Доп. НАН України*. – 2009. – № 2. – С. 131–134.
3. О.А. Стадник, В.С. Воробец, Г.Я. Колбасов Фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства нанодисперсных соединений на основе оксидов кобальта, синтезированных электрохимическим методом// *Укр. хим. журн.* -2008. -т. 74, № 3. –с.61-63.

Изучение электропроводности сложных биологических структур на основе БАТ

An investigation of electrical conductivities for complicated biological structures based on BAPs

Ситанов Д.В.

Sitanov D.V.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

153000, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru

This work proposes the method for the visualization of biologically active points (BAPs) with the use of dielectric barrier discharge in air. The electrical activity of points in both “J” and “T” channels was analyzed by the time-dependent electrical measurements for various regimes of human body sub-systems activity.

Введение

Интерес к изучению проводимости биологических структур, в том числе, и живых объектов, обусловлен как вопросами практической разработки новых методов лечения и диагностики в медицине, так и развитием теории электропроводности сложных, многокомпонентных, динамических систем. Впервые электрические свойства живого организма были описаны в середине 20 века в работе И.П. Тишкова. Аналогичные исследования были продолжены в работах Вебера, в которых электропроводность тела человека объяснялось по аналогии с соляными растворами. Современные представления о механизмах электропроводности биологических структур весьма не однозначны. Так: например, считается, что в биологических объектах могут проявляться все классификационные типы электропроводности: ионный, доменный, электронно-дырочный и электронный [1].

Первым кто попытался применить теорию потенциального барьера для описания электронных свойств крупных молекул, по аналогии со свойствами полупроводников, был венгерский ученый Альберт Сцент - Дьёрдьи. С этого момента начался активный поиск доказательств, подтверждающих факт передачи электрических сигналов в биологических структурах без переноса вещества. В частности этому вопросу посвящено и данное исследование.

Методические вопросы

В данной работе в качестве основополагающего аспекта было принято существование на коже человека биологически активных точек (БАТ), ввиду того, что практика

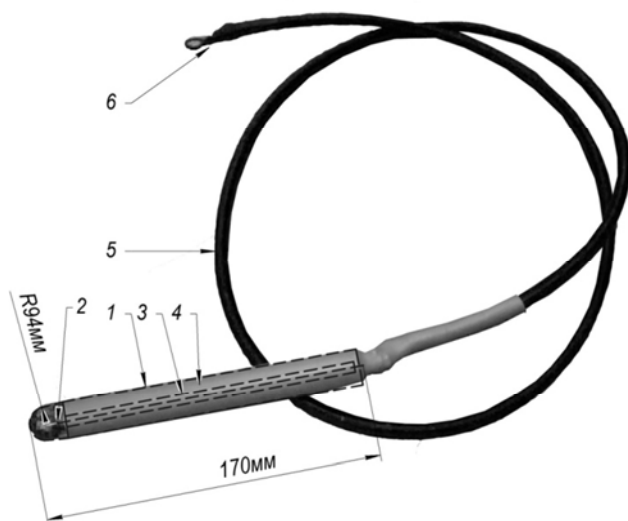
работы с ними в области мануальной терапии используется достаточно давно [2]. В качестве метода исследования характера активности БАТ был выбран метод электропунктуры, как наиболее удобный и часто используемый в настоящее время [3]. Сигнал в БАТ измеряли с использованием универсального измерительного прибора FLUKE-289, имеющего большое входное сопротивление и снабженного функцией автоматической записи электрического сигнала через разные промежутки времени в буфер собственной памяти. С целью визуализации пунктирных точек использовался специально спроектированный зонд (рис.1), работающий от высоковольтного источника питания, и реализующего в непосредственной близости кожных покровов диэлектрический барьерный разряд при атмосферном давлении (в воздухе). В ряде случаев было удобно пользоваться мобильной разрядной ячейкой, являющейся, по сути, разновидностью зонда, показанного на рис.1. Примерное расположение БАТ брали из литературы [4], ориентируясь, при этом, на их классическую классификацию, основанную на объединении БАТ в пунктурные каналы. При этом при обозначении пунктурных точек применялись французские обозначения: сначала приводится название меридиана, потом порядковый номер точки (например, J6, T3 и т.д.). Примеры обозначения меридианов на французском языке: «Р» (poulmons), толстый кишечник - GI (gros intestin), желудок - E (l'Estomac) и т.д.

Основными объектами исследования на данном этапе были: задний срединный меридиан (меридиан середины грудной клетки сзади) - Т

(le méridien du milieu du thorax par derrière) и передний срединный меридиан - J, проходит по передней поверхности грудной клетки (thorax), посередине грудины и посередине непарной вырезки над ней, которая называется яремной вырезкой (по-латыни - incisura jugularis).

Рис. 1. Зонд для визуализации БАТ:

1 - кварцевая трубка, покрытая слоем изоляции;



2 - электрод; 3 - проводник; 4 - изолятор проводника; 5 - питающий провод; 6 - клемма для подключения к высоковольтному источнику питания.

Далее на рис.2 показано внешнее проявление эффекта плазменной визуализации БАТ на руке. Видно, что в любом случае можно достаточно быстро и точно найти нужную точку на коже человека. Для этого необходимо лишь знать её приблизительное расположение.

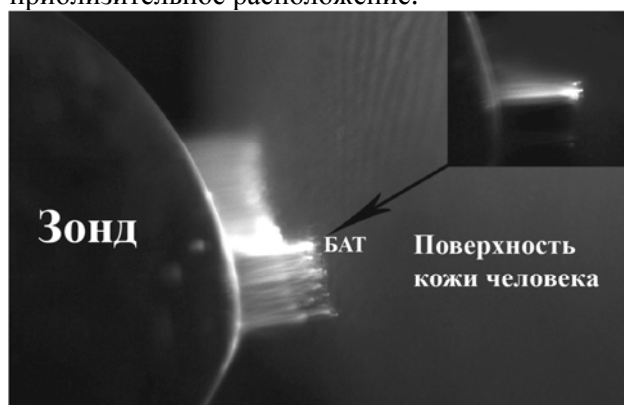


Рис. 2. Локализация БАТ с использованием зонда.

На рис. 2 показан зонд с подведенным к нему напряжением в непосредственной близости к коже человека. Расстояние между зондом и объектом исследования составляло 1-1,5 см. Барьерный разряд в виде слабого свечения занимал весь объем между зондом и кожей, при этом БАТ визуализировалась в виде точки более

яркого голубого свечения, чем равномерное голубое свечение основного объема поверхностно-барьерного разряда в воздухе над поверхностью кожи. Причиной подобного поведения газового разряда в воздухе является существенное различие в величине электрического сопротивления БАТ по сравнению и остальными участками кожного покрова. В связи с этим распределение электрического поля по поверхности кожи также будет не равномерным, что и приводит к возможности визуализации БАТ.

На рис. 3 приведена плазменная визуализация точки GI.1 канала толстого кишечника (боковая поверхность указательного пальца руки). Из рисунка видно, что на коже человека визуализируются не только классификационные точки (GI.1), но и участки, приходящиеся на пересечение кожных перетяжек, и, возможно, повреждений кожных покровов. Возможно, это также может быть использовано на практике, но в рамках данной работы плазменная визуализация использовалась нами исключительно для точного нахождения БАТ.

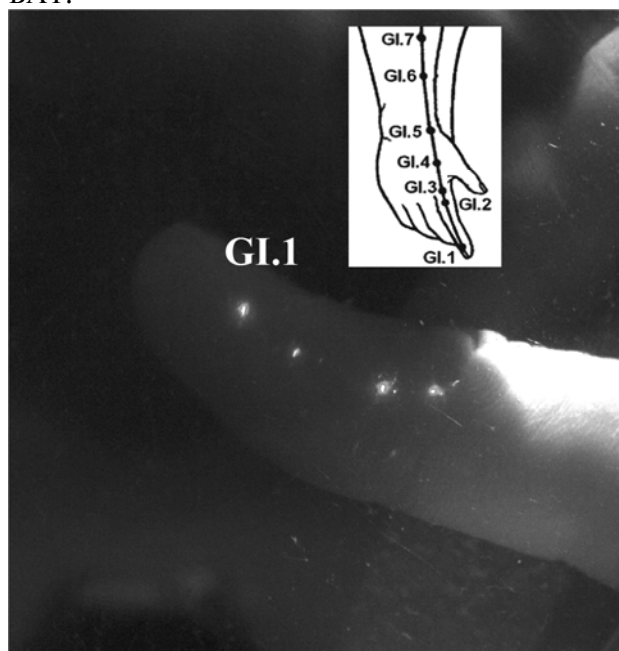


Рис.3. Визуализация точки GI.1 в диэлектрическом барьерном разряде.

Стоит отметить, что при реализации плазменной визуализации термической деструкции кожных покровов не наблюдалось, ощущения были соизмеримы со слабым покалываем.

Результаты и их обсуждение

Первоочередной задачей при постановке любых электрических измерений является выбор точки отчета. Данная задача не кажется тривиальной при изучении сложных биологических систем. При решении её

учитывались как самые общие физические представления об энергетике человеческого организма (распределения свободного статического электричества), так и данные литературы [4]. Данные литературы указывают на то, что наиболее удачным решением при выборе точек начало отсчета являются точки, объединенные в канал «J» и располагающиеся в средней части человеческого тела. Данное утверждение является весьма убедительным с двух позиций. Первое – это согласуется с выводами теоремы Гаусса, содержание которой сводится к интегральной форме уравнения Максвелла для электростатики, при помощи которой можно показать, что электрические заряды свободного статического электричества, заключенные в объеме сферы, а тело человека действительно представляет собой полость, будут выноситься полем на поверхность этой сферы. То есть свободное статическое электричество посредством эфферентных пунктурных каналов (меридианов), образованных одноименными клетками, будет преимущественно перетекать в периферийные участки тела человека. Второе – как показывают исследования, именно центральные меридианы (J и T) электрически (функционально) связаны с точками основных классификационных меридианов. Так, например, в точке J.2 пересекаются меридианы J и F, в точке J.3 – J;T;GI;E;RP;IG;V;TR;VB;F, в точке J.4 – J;R;RP;F и т.д. Термин пересечение меридианов, принятый в соответствующей литературе, означает, что наблюдается электрический отклик в связанных меридианах, если осуществлять электрическое воздействие на соответствующие точки.

В рамках данной работы с целью отработки методических вопросов измерений электрической активности точек основных меридианов была проведена оценка стабильности точек каналов «J» и «T», выбранных за начало отсчета. Для этого электрический сигнал в точках каналов «J» и «T» получали усреднено относительно всех ручных каналов (общий электрод в виде массивного цилиндра с наименьшими собственными реактивными составляющими зажимали в ладони левой руки).

На рис. 4 приведена типичная временная зависимость интенсивности сигнала в точке канала «J» от времени. Слабо изменяющийся почти стационарный участок этой зависимости следует интерпретировать как своеобразный «ноль», относительно которого следует осуществлять отсчет значений для точек,

располагающихся на основных пунктурных каналах.

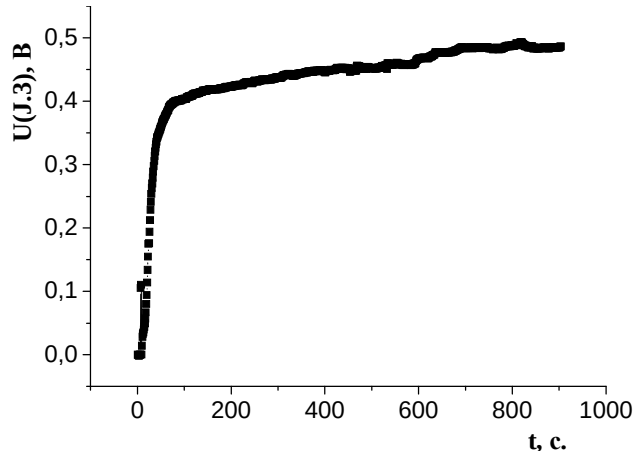


Рис.4. Электрическая активность точки канала «J» для испытуемого в спокойном состоянии.

Интерес представляет также начальный участок зависимости рис. 4, который, как нам представляется, характеризует электрическую активность данной точки, обусловленную ионным механизмом электропроводности (достаточно долгий и стабильно проявляющийся во времени механизм). Отметим, что данная зависимость было получена для спокойного состояния объекта исследования лежа.

На рис. 5 приведена аналогичная зависимость, но в определенные моменты времени (было совершено 6 попыток) испытуемым совершались интенсивные физические упражнения, проявляющиеся на графике в виде пиковых значений сигнала.

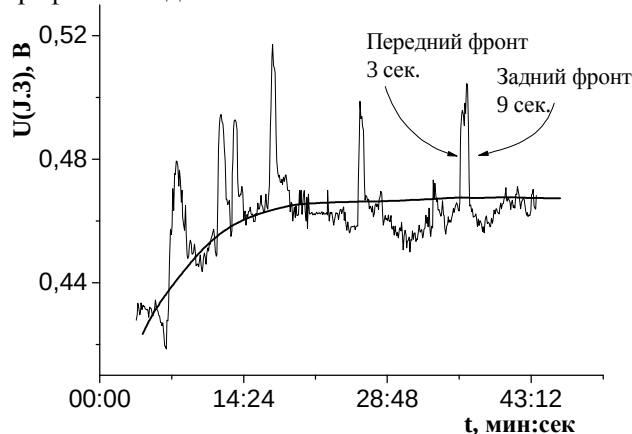


Рис.5. Электрическая активность точки канала «J» для испытуемого в состоянии возбуждения.

По всей видимости, причина столь резкого изменения сигнала может быть объяснена только в рамках электронного типа проводимости, не связанного с переносом вещества. Сплошная линия на данной зависимости, как и на рис. 4, отражает изменение сигнала, связанного с ионным типом проводимости. На самом деле в реальных ситуациях, скорее всего, наблюдаются смешанные механизмы электропроводности с преобладанием какого-то одного механизма.

С другой стороны известно, что электрические сигналы в каналах не закорачивают друг друга. В настоящее время причина этого не ясна. Однако, проводя параллели между электротехническими цепями можно предположить, что сигналы в различных каналах (меридианах) могут быть сдвинуты друг относительно друга по фазе. Тогда в этом случае механизмы относительной независимости сигналов в меридианах друг от друга становятся более понятными. В электротехнике есть такое понятие как разделение сигналов по частоте. Причем, это разделение целесообразно делать так, чтобы различные схмотехнические узлы, реагировали, только на одну из составляющих электрического сигнала. Известно, что различные органы человека генерируют электрические сигналы в своем частотном диапазоне, следовательно, электрические сигналы, распространяющиеся в живых организмах, имеют различный частотный спектр и эти сигналы должны отражать динамику различных функциональных подсистем человека. На рис. 6 приведены ряд зависимостей, отражающих электрическую активность точек каналов «J» и «T», рассмотренных в зависимости от работы некоторых функциональных систем организма. При их анализе можно заметить признаки реактивности - две кривые рис. 6 (в,г) образуют эллипсы, в отличие от чисто активных цепей рис. 6 (а,б)- для которых зависимости имеют вид прямой. Сигналы в точках J.6 и T.4 не смешиваются, так как активная составляющая электропроводности для них различна – резистивная и проводниковая (линии на рис.6 (а и б) имеют противоположный наклон). С другой стороны, связь каналов «J» и «T» может быть объяснена различным типом реактивности – емкостной и индуктивной (главные оси эллипсов на рисунках рис.6 (в, г) перпендикулярны).

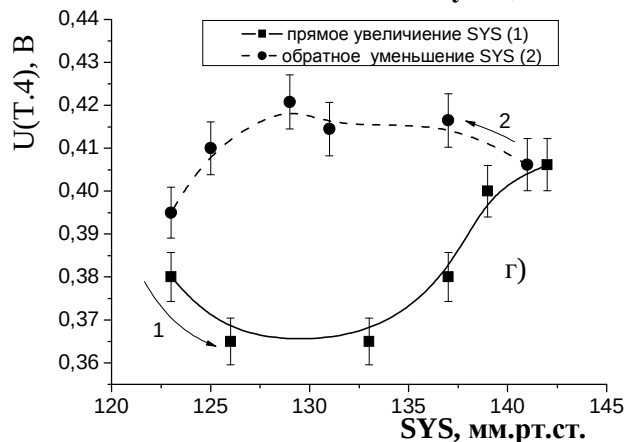
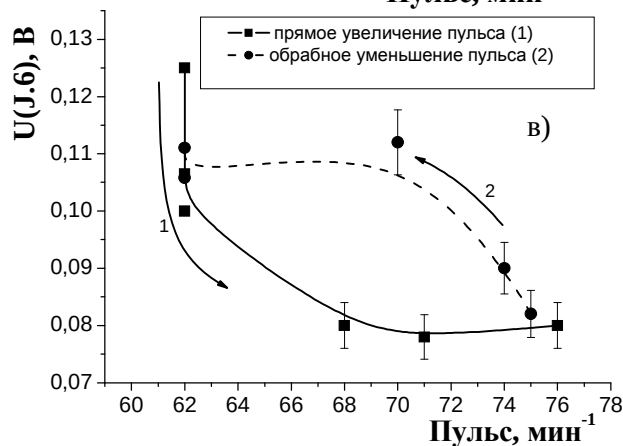
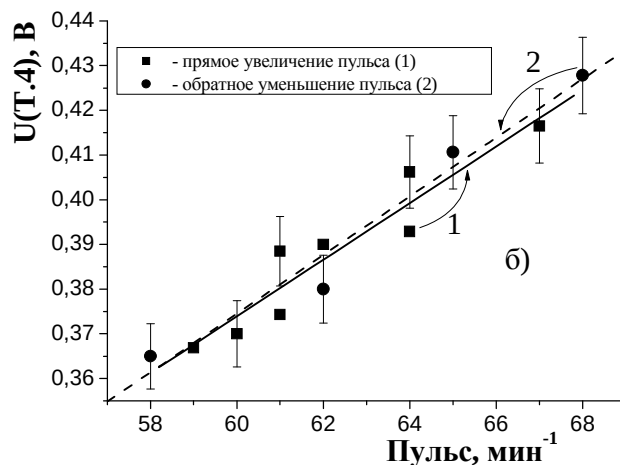
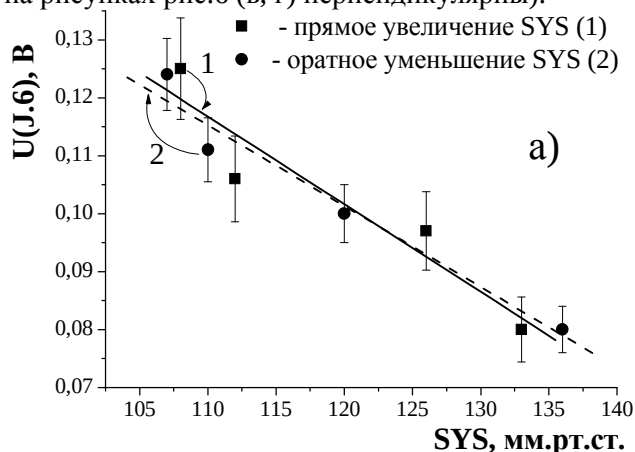


Рис. 6. Электрическая активность точек каналов «J» и «T».

Библиографический список

1. Макац В.Г. Основы акупунктурной биоэнергодиагностики. Винница. 1991.
2. Крамер Ф. Учебник по электроакупунктуре. Т. 1,2. М.: Из-во «ИМЕДИС». 1995.
3. Мачерет Е.Л., Коркушко А.О. Основы электро- и акупунктуры. Киев: Из-во ЗДОРОВЬЯ. 1993.
4. Фоль Р. Топографическое положение точек замера при электроиглотерапии. Т.1, 2, 3. М.:Из-во «ТЕХАРТ». 1990.

Синтез микро и нано частиц нитрида бора в плазменно-газовой фазе разряда иницируемого гиротроном в порошке молибден-диэлектрик

Synthesis of micro- and nano-particles of boron nitride in the plasma-gas phase of discharge initiated by gyrotron in molybdenum-insulator powder

Скворцова Н.Н., Батанов Г.М., Борзосек В.Д., Колик Л.В., Кончечков Е.М., Летунов А.А., Малахов Д.В., Милович Ф.О.*, Образцова Е.Д., Образцова Е.А., Петров А.Е., Рябикина И.Г.*, Сарксян К.А., Степахин В.Д., Харчев Н.К.**

Skvortsova N.N., Batanov G.M., Borzosekov V.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Milovich F.O., Obratsova E.D., Obratsova E.A., Petrov A.E., Ryabikina I.G.***, Sarkisian K.A., Stepakhin V.D., Kharchev N.K.*

*Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН *

119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

E-mail: mukudori@mail.ru, nina@fpl.gpi.ru

** Центр волоконной оптики РАН,*

119933, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

**** Московский государственный университет радиотехники, электроники и автоматики, 119454, Москва, пр. Вернадского, 78, Россия*

Synthesis of hexagonal boron nitride structures occurs in the gaseous/plasma phase discharge afterglow, initiated by gyrotron radiation in powders Mo-NB and Mo-B. In the substance precipitated on the walls of the plasma chemical reactor were found the NB needle tubular, threadlike structures with size of tens and hundreds nanometers and fractal NB structures with micro sizes.

Введение

Синтез нитрида бора (NB) гексагональной структуры в виде частиц микро и нано размеров различной формы является важной задачей для многих технологических приложений [1]. Использование излучения гиротрона в плазменно-микроволновых методах синтеза (на основе СВЧ разряда) частиц веществ микро и нано размеров из нитрида бора ранее не рассматривалось [2].

В течение последнего десятилетия изучались свойства микроволнового разряда, который возникает в смеси порошков металла и диэлектрика в СВЧ поле большой мощности [3]. После СВЧ пробоя в объеме порошков возникала плазма с высокой плотностью заряженных частиц ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и температурой внутри порошка до 10К, в которой эффективно поглощалось излучение гиротрона [4].

В докладе описан синтез частиц различных форм и размеров гексагонального нитрида бора NB в нескольких режимах микроволнового разряда, иницируемого гиротроном, в порошках молибден-бор (Mo-B) и молибден-нитрид бора (Mo-NB) в атмосфере воздуха и азота. Представлено описание экспериментальной

установки и методов измерения, параметров плазмы и газа в разных режимах микроволнового разряда и фазы послесвечения, характеристики полученных веществ и вероятных сценариев их синтеза.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по синтезу нитрида бора в разряде, иницированном гиротроном в смесях порошков Mo-B и Mo-NB, были проведены в плазмохимическом реакторе, который был помещен между зеркалами квазиоптического тракта комплекса МИГ-3. Принципиальная схема эксперимента приведена в работе [5]. Временные интервалы между импульсами гиротрона (2-4мс) составляли не менее 30с. Облучение порошков происходило сериями от 10 до 30 импульсов СВЧ. Мощность излучения гиротрона составляла 300-450 кВт. Процентное содержание молибдена в порошках составляло 40% (по объему). Использовались аморфные порошки бора и нитрида бора с размером частиц $\sim 1 \text{ мкм}$ и порошок молибдена с размером частиц $\sim 5 \text{ мкм}$. Эксперименты выполнялись в атмосфере воздуха и технического азота. Верхняя поверхность порошка оставалась открытой, что обеспечивало свободный газодинамический

разлет продуктов реакции, и движение нагретого газа в объем кварцевого цилиндра. Вещества, возникающие в реакции синтеза, осаждались как на стенках цилиндра, так и на остальных участках реактора, включая верхнюю кварцевую пластину. Измерение температуры поверхности порошка, плазмы вблизи порошка и плазменно-газового слоя проводилось несколькими методами [6]: по относительной интенсивности линий, по континууму, по молекулярным спектрам.

В докладе представлены четыре режима микроволнового разряда, инициируемого гиротроном, в порошках молибден-бор (Mo-B) и молибден-нитрид бора (Mo-NB) в атмосфере воздуха и азота. В таблице для разных порошков и газовой среды приведены данные о напыление

веществ на стенки реактора и о регистрации нитрида бора.

Длительность свечения определяет два режима микроволнового разряда в порошках Mo-B и Mo-NB (таблица):

- искровая фаза (свечение заканчивается с выключением гиротрона),
- искровая фаза, с последующей фазой послесвечения (свечение продолжается после выключения гиротрона).

Синтез гексагонального нитрида бора наблюдался в двух режимах разряда в порошках Mo-NB в атмосфере азота при мощности гиротрона 400кВт и в воздухе при мощности 350кВт. В рамановских спектрах осажденных веществ была определена линия 1400см^{-1} , характерная для гексагонального нитрида бора.

Для синтеза гексагонального нитрида бора необходима фаза послесвечения разряда.

Таблица. Режимы микроволнового разряда в порошках.

Режим	I/300 Искровой	I/400 Послесвечение	II Искровой	III Послесвечение	IV Послесвечение
Порошок	Mo-BN	Mo-BN	Mo-B	Mo-B	Mo-BN
Газовая среда	Азот	Азот	Азот	Воздух	Воздух
Напыление	-	+	-	+	+
Нитрид бора	-	+	-	-	+

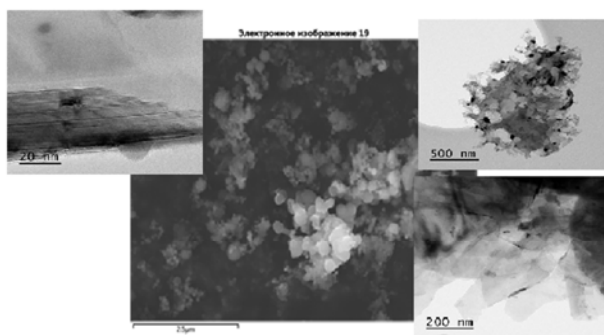


Рис.1. Электронные микрофотографии вещества, осажденного на стенку реактора. На врезках фотографии в масштабах 500, 200 и 20нм.

В этом случае на начальной искровой стадии разряда в Mo-NB в азоте или воздухе происходит разложение и окисление аморфного нитрида бора (температура 5-9кК на поверхности, 10-11кК в плазменном слое вблизи). В химических и плазмохимических реакциях в плазменно-газовой атмосфере в объеме реакторе синтезируются частицы гексагонального нитрида бора, с дальнейшей закалкой полученных веществ на кварцевых стеклах в реакторе. В контрольных экспериментах в разряде послесвечения в порошках молибден-бор (Mo-B), синтеза нитрида бора не наблюдалось

(происходил синтез различных окислов и боридов).

Синтез гексагонального нитрида бора происходит в плазменно-газовой фазе разряда послесвечения, инициируемого излучением гиротрона в порошках Mo-NB. В осажденном веществе на стенки реактора обнаружены игольчатые, трубчатые, нитеобразные частицы NB размером в десятки и сотни нанометров и фрактальные структуры NB микро размеров.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00753.

Библиографический список

1. Ивановский А.Л. Успехи химии. **2002**. 71 (3). С. 203.
2. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. J. Phys. D: Appl. Phys. **2001**. 34. p. R55.
3. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А., и др. ЖТФ. **2001**. 71. С.119.
4. Г. М. Батанов, Н. К. Бережецкая, и др. Химическая Физика. **2013**. 32. С. 52.
5. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., и др. Физика плазмы, **2013**, 39. с. 942.
6. Летунов А.А., Скворцова Н.Н., Рябикина И.Г. и др. Инженерная физика. **2013**. №9. С.35.

Плазменный синтез наноразмерных соединений РЗЭ

Plasma sythesis of nano-size compounds of rare-earth elements

Сосновский С.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.

Sosnovskiy S.A., Sachkov V.I., Obhodskay E.V.

Сибирский физико-технический институт им. академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, 634050 Томск, пл. Новособорная, 1

E-mail: ssa777@mail.ru

The aim of this work is to create a new promising technology of plasma processing of mineral materials. This technology is designed to consolidate the efforts of science and industry in order to promote technological equipment that can be used in the preparation and production of a radically new materials.

Введение

Переработка минерального сырья в настоящее время остаётся весьма актуальной задачей. Особенно затруднительна переработка минерального сырья с большим набором и высокой концентрацией химических элементов, а зачастую и радиоактивных, веществ. В этих случаях вызывает интерес рассмотреть нестандартные методы переработки. Таким методом в нашем случае является разложение предварительно подготовленных жидкостных нанодисперсных взвесей в низкотемпературном плазменном потоке с образованием перспективных, нетоксических соединений [1, 2]. Данные методы могут найти применение в переработке минерального сырья содержащего редкоземельные элементы.

Рассмотрим переработку монацита. Минерал монацит представляет собой безводный фосфат элементов ториевой группы, Монацит содержит до 50-60 % окисей редкоземельных элементов. На сегодняшний день объект имеет третью категорию опасности. Для успешного решения означенных выше проблем предлагается комплексная переработка монацитового концентрата в щелочно-карбонатных средах. Технологическая схема переработки включает операции вскрытия с использованием гидроксида калия, выделение тория и урана из кека в карбонатные растворы и их карбонатный экстракционный аффинаж, выделение редкоземельных элементов в азотнокислые растворы с их последующим разделением и переработкой.

Так как в монацитовом концентрате содержание оксида церия Ce_2O_3 составляет 42,0-49,5 массовых %, оксида лантана La_2O_3 21,8-25,0 массовых %, по отношению к другим редкоземельным элементам, то представляет

интерес исследовать участок переработки монацитового концентрата на примере электроэкстракционно- плазменной технологии. Данная технология привлекательна возможностью сокращения реагентов и стадий процесса (рис.1).

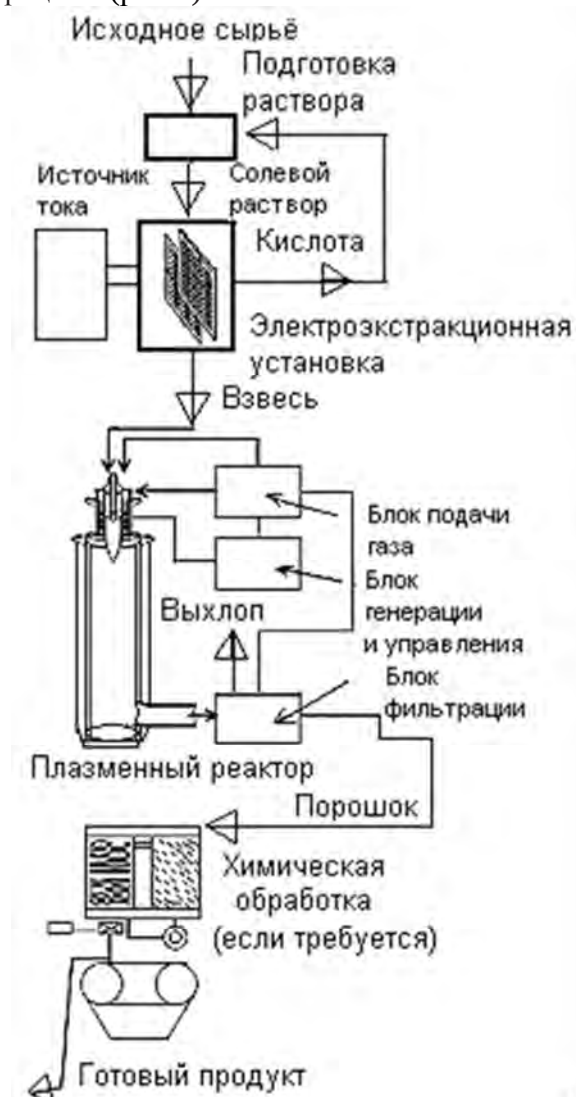


Рис.1. Принципиальная технологическая схема

Технология состоит из комбинации двух методов. Плазменный метод основан на обработке мелкодисперсных частиц в высокотемпературной (1000 - 5000 K) плазменной струе, генерируемой ВЧ (или СВЧ) плазмотроном. На основе расчётных данных и физико- химического анализа установлено, что воздействие потоков низкотемпературной плазмы обеспечивает протекание глубоких фазовых превращений в их объёме.

Образование гидроксида церия и гидроксида лантана в катодите электроэкстракционной установки сопровождается переходом нитрат-ионов в анолит с рекуперацией азотной кислоты (рис.2).



Рис.2. Экспериментальная и промышленная электроэкстракционные установки

Структурная перестройка протекает через аморфизацию продукта и образование промежуточного соединения переменного состава $\text{LaO}_{(1-x)}\cdot\text{OH}_{(1+x)}$. Гидроксид церия преобразуется в нанодисперсный CeO_2 . Термообработка при температурах выше 500 °C приводит к трансформации $\text{La}(\text{OH})_3\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в La_2O_3 также гексагональной структуры. Установлено, что полученный продукт представляет собой нанодисперсный гидроксид церия и нанодисперсный полупроводный гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ гексагональной сингонии.

Результаты и их обсуждение

В ходе работы определена свободная удельная поверхность и рассчитаны средние размеры кристаллитов продукта и его прокаленных форм, указывающих на их наноразмерный характер. В указанных целях взвеси наноразмерного диоксида церия и полупроводного гидроксида лантана $\text{La}(\text{OH})_3\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ приготовленные электроэкстракционным методом из водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подвергали прокатке в условиях плазмы ВЧ- разряда.

Плазменная установка состоит из высокочастотного генератора с блоком питания, плазмотрона, систем подачи сжатого воздуха и поджигающего газа, подачи водносолевого раствора, батареи циклонов, системы очистки выхлопных газов, и компрессора. В плазменной

установке использован высокочастотный индукционный плазмотрон (рис.3). Плазмотрон состоит из водоохлаждаемого металлического корпуса; кварцевой трубы, которая снижает тепловые потери в разрядной зоне.



Рис.3. ВЧ плазменная установка переработки минерального сырья

Кварцевая труба исключает «закорачивание» канала ВЧ-разряда на металлический корпус плазмотрона, особенно в момент возбуждения и формирования ВЧ-разряда. Возбуждение ВЧ-разряда осуществляется с помощью медного стержня, который вводится в разрядную зону через отверстие в тефлоновом изоляторе. Для теплозащиты стенок камеры в конструкции плазмотрона применена вихревая стабилизация плазмы. Для этого к верхней части кварцевой трубы крепится секция подачи плазмообразующего газа с кольцом тангенциальной закрутки. В нижней части плазмотрона кварцевая труба выходит в секцию форсунок (секция подачи раствора), изготовленную из нержавеющей стали. Щелевые форсунки размером 2×4 мм обеспечивают подачу раствора в зону реакции.

Под секциями форсунок, расположена зона реакции, представляющая собой охлаждаемый металлический корпус, изготовленный из нержавеющей стали, марки 12X18H10T. Для контроля температуры вблизи реакционной зоны к корпусу подключаются хромель-алюмелевые термодпары. Также контролируется температура отходящих газов, для предотвращения нежелательной конденсации (на выходе из зоны реакции). Образующаяся в реакторе пылегазовая

смесь поступает в батарею циклонов и металлокерамический фильтр, где происходит фильтрация выхлопных газов от конденсированной фазы и выброс очищенных газов в атмосферу через вентиляционную систему.

Расчет равновесного состава продуктов реакции в условиях низкотемпературной плазмы проведен с использованием автоматизированной системы термодинамических расчетов TERRA. Программа TERRA предназначена для расчета состава и характеристик произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. При моделировании процесса предполагают, что рабочее тело в рассматриваемых процессах образует условную замкнутую, изолированную систему, в которой установилось локальное фазовое и химическое равновесие. В таком приближении состояние системы определяется лишь содержанием в ней химических элементов и значением двух параметров состояния. Правомерность использования термодинамически равновесного приближения оправдывается высоким уровнем концентрации энергии в рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, мгновенно приводящими среду в состояние локального равновесия.

Образовавшийся нанодисперсный материал отделяли на фильтре (рис.4).

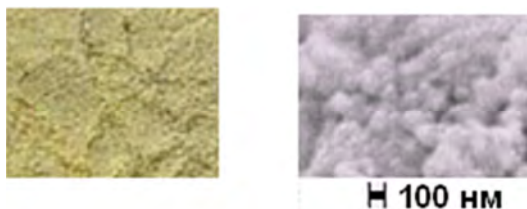


Рис.4. Конечный продукт переработки (CeO_2) и микрофотография La_2O_3

Анализ структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 с EDX детектором. Средние размеры частиц порошка и их зерен определяли методом стереометрии; толщину дифракционного кольца – методом фотометрирования на денсиметре «МД - 100» (толщина принималась равной ширине профиля интенсивности на полувысоте пика) [3]. Определенная методом БЭТ свободная удельная поверхность сухих образцов диоксида церия указывает на то, что получаемые в процессе продукты имеют развитую поверхность от 90 до 150 $\text{м}^2/\text{г}$, чему соответствуют порошки в наноразмерном диапазоне 6 - 10 нм. Данные порошки найдут применение в медицине, в

производстве катализаторов, керамики, люминофоров, оптического стекловарения, антикоррозийных и магнитных материалов, в топливных элементах, в модификаторах литья, в металлургии, и т.д. [4].

Работы по переработки минерального сырья в условиях электроэкстракции и низкотемпературной плазмы ВЧ разрядов проводились на установках, размещённых на площадках СФТИ ТГУ и Томского Академгородка.

Выводы

На базе электроэкстракционной и плазмотермической установок создана технология переработки минерального сырья содержащего редкоземельные элементы. В ходе работы получены нанопорошки диоксида церия и оксида лантана. Определена свободная удельная поверхность и рассчитаны средние размеры кристаллитов конечного продукта и его прокаленных форм, указывающих на наноразмерный характер. Синтезированный порошок диоксида церия и оксида лантана отличается от полученных традиционными методами повышенной удельной поверхностью, что объясняется, высокой степенью диспергирования активных компонентов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Библиографический список

1. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. Л.: Химия. **1981**.
2. Дресвин С.В., Бобров А.А., Лелёвкин В.М. ВЧ- и СВЧ- плазматроны. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. **1992**.
3. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия. **1977**.
4. Иванов В.К., Полежаева О.С., Третьяков Ю.Д. // Рос. Хим. Журн., **2009**. Т. 53. № 2. С. 56-67.

**Применение электронно-пучковой плазмы для синтеза
оксидов титана с улучшенной биосовместимостью**
*Application of electron-beam plasma for synthesis of titanium oxides with improved bio-
compatibility*

Васильева Т.М., Соколов И.В.*

Vasilieva T.M., Sokolov I.V.

*Московский физико-технический институт
141700 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9*

E-mail: tmvasilieva@gmail.com

** ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша»
125438, г. Москва, ул. Онежская, 8*

Advantages of the electron-beam plasma (EBP) for bio-medical applications were experimentally studied. The bio-active titanium oxide coatings were synthesized in the EBP of oxygen on the surface of plane titanium substrates. All EBP parameters were controlled by adjusting the beam current density and oxygen pressure. The sample temperature was within the range 250-750°C, the treatment duration was varied as well. The bioactivity of synthesized TiO₂-coatings was characterized by: the water contact angle measurements and the ability to precipitate hydroxyapatite (the main inorganic component of bones) from the model solution which simulated the composition of the body fluid. The samples with plasmachemically synthesized TiO₂-coatings were more hydrophilic than untreated titanium. The effect was stable during two weeks and then the degradation of the wettability began. The EBP-stimulated TiO₂ synthesis improved the hydroxyapatite formation on the surface of plane titanium substrates. The EBP-stimulated TiO₂ synthesis is promising technique to produce bioactive coatings on the surface of titanium medical dental and bone implants.

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам композиционные материалы основе титана и изделия с покрытиями из соединений титана весьма перспективны для медико-биологических применений, вследствие их способности повышать биосовместимость костных и дентальных имплантатов [1], уменьшать адгезию тромбоцитов крови к поверхности сосудистых стентов и искусственных сердечных клапанов [2]. Нанотрубки с TiO₂-покрытием могут быть перспективным материалом для адресной доставки лекарственных препаратов [3].

Установлено, что биологическая активность титановых материалов и имплантатов связана формированием на их поверхности тонкого слоя оксида титана (IV). Однако при контакте с внутренней средой живого организма пленка TiO₂ может подвергаться коррозии, что провоцирует воспалительные и аллергические реакции и отторжение имплантата. Таким образом, для повышения биосовместимости титановых материалов необходимо увеличить

толщину оксидного слоя, а также улучшить характеристики его микрорельефа.

Для решения этой задачи используются различные методы, в том числе и магнетронное распыление, иммерсионная ионная имплантация, плазменное напыление и др., которые в основном базируются на осаждении тонких слоев оксидов титана на специально структурированную поверхность [4, 5, 6, 7].

В настоящей работе в качестве перспективного подхода к получению биосовместимых TiO₂-покрытий предлагаются методы плазменно-стимулированного синтеза оксидов титана в электронно-пучковой плазме.

Одним из важных преимуществ пучково-плазменных технологий перед традиционными методиками (см., например, [8]) является возможность формирования однородных покрытий на изделиях сложной геометрии, при этом обычно не требуются какие-либо механические манипуляторы, обеспечивающие перемещение изделия в процессе нанесения покрытия.

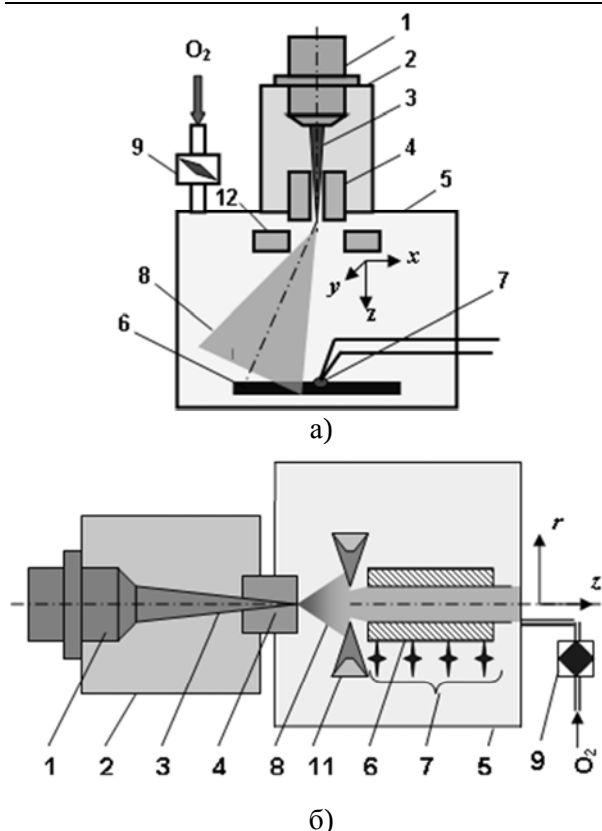


Рис. 1. Схема пучково-плазменного реактора и ЭПП-стимулированный синтез оксидных покрытий на а) плоских титановых образцах и б) внутренней поверхности титановых труб
1 – электронно-лучевая пушка, 2 – высоковакуумная камера, 3 – электронный пучок (ЭП), 4 – выводное устройство, 5 – рабочая камера, 6 – титановый образец, подлежащий обработке, 7 – термосенсор(ы), 8 – электронно-пучковая плазма, 9 – натекаль, 11 – водоохлаждаемая диафрагма, 12 – система сканирования ЭП

Методика проведения экспериментов

Для управляемого плазменно-стимулированного синтеза оксидов титана был использован электронно-пучковый плазмохимический реактор (ЭППР). Рис. 1а иллюстрирует принцип действия такого реактора. Сфокусированный непрерывный электронный пучок (ЭП) 3, генерируемый электронной пушкой 1 в высоковакуумной камере 2, вводится в рабочую камеру 5, заполненную плазмообразующим газом, через выводное окно 4. При прохождении через газ ЭП рассеивается при упругих столкновениях, а энергия быстрых электронов постепенно уменьшается во время различных неупругих процессах взаимодействия со средой (ионизация, возбуждение, диссоциация). В результате генерируется облако 8 электронно-пучковой плазмы (ЭПП), все параметры которого являются функциями координат x , y и z (z - ось инжекции ЭП). Электромагнитная отклоняющая система

12, которая находится внутри рабочей камеры вблизи выходного сечения выводного окна, может отклонять ЭП по осям x и y и, таким образом, контролировать пространственное распределение частиц плазмы по реакционному объему. Рабочая камера предварительно эвакуировалась до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ Торр и затем заполнялась плазмообразующим газом, в качестве которого использовался химически чистый кислород, до давления 1-10 Торр.

Плоские образцы, изготовленные из титанового сплава ВТ-1-00 и подвергнутые предварительной механической и химической обработке, устанавливались в реакционной зоне ЭППР, как это показано на рис. 1а. Миниатюрный термосенсор 7 был вставлен в центр плоскости подложки для мониторинга температуры материала в процессе обработки.

ЭПП-стимулированный синтез оксидных покрытий на внутренней поверхности трубчатых образцов проводили по следующей процедуре (Рис. 2б): в рабочей камере 5 размещался отрезок трубы $22 \times 1,5$ из сплава ВТ1-00 длиной $L = 100$ мм. Труба устанавливалась так, чтобы ее ось совпадала с направлением инжекции пучка. Образец помещался внутрь цилиндрического держателя, выполняющего одновременно функцию теплозащитного кожуха, который плотно охватывал наружную поверхность трубы. Перед входным отверстием трубы устанавливалась охлаждаемая проточной водой диафрагма 11, которая обеспечивала локализацию плазмы внутри трубы. Для того, чтобы контролировать продольное распределение температуры стенки трубы в держатель были вмонтированы термосенсоры 7 (Допустимое различие температур контрольных точек поверхности образца составляло ± 10 К).

Расстояние между выводным окном и титановой подложкой (или входным торцом трубы), z_0 , зависело от давления газа в рабочей камере; параметры сканирования ЭП подбирались экспериментально таким образом, чтобы обеспечить равномерный нагрев обрабатываемой поверхности. Требуемая температура образца T_s достигалась регулировкой силы тока пучка I_b ($1,0 < I_b < 100$ мА). Дополнительно к термосенсорам T_s контролировалась бесконтактным инфракрасным пирометром Optris LS (Optris GmbH, Германия). Все образцы были обработаны в пределах $T_s = 250-750 \pm 5^\circ\text{C}$. Оптимальное время обработки τ было найдено экспериментально и варьировалось от 5 до 15 мин.

Образцы для ЭПП-обработки предварительно подвергались многостадийной механической полировке, последовательной промывке в ультразвуковой ванне в ацетоне, изопропиловом спирте и дистиллированной воде, травлению в смеси концентрированных соляной и серной кислот и окончательной промывке в дистиллированной воде. В качестве контрольных образцов сравнения использовали исходный титан и титан, протравленный в смеси кислот.

Микрорельеф полученного оксидного слоя, его кристаллическую структуру и химический состав исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS), рентгеноструктурного фазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеивания света. Биосовместимость покрытий была охарактеризована с помощью измерения контактного угла смачивания и способности преципитировать гидроксиапатит (основной неорганический компонент кости) из раствора, моделирующего состав межклеточной жидкости организма (SBF).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены фотографии поверхности плоских образцов, на поверхности которых был синтезирован оксидный слой. Структура полученной оксидной пленки зависела от условий обработки: толщина оксида титана была наибольшей при ЭПП-обработке в течение 15 мин при температуре 550°C, пленка состояла из гранул с характерным размером 10 мкм, причем гранулы были достаточно плотно упакованы. Пленка оксида титана на образце, обработанном в течение 15 мин при температуре 330°C, также состояла из гранул с характерным размером 10 мкм, однако между гранулами имелись сильные трещины шириной порядка 1 мкм.

Плазмохимическая обработка титановых образцов увеличивала толщину пленки оксида титана на их поверхности по сравнению с образцами, подвергнутыми только химическому травлению в смеси концентрированных кислот, что было показано при EDS.

Результаты ИК-спектроскопии поверхности пластинок показали, что поверхностным слое всех обработанных образцов присутствует оксид титана TiO_2 в виде рутила.

Зависимость толщины оксидного слоя от температуры во время обработки была подтверждена при рентгеноструктурном анализе внутренней поверхности трубы. Сравнивались дифрактограммы образцов, обработанных в двух

режимах, одинаковых по давлению кислорода ($P = 4,3 \pm 0,1$ Торр) и длительности обработки ($\tau = 5$ мин), но значительно отличающихся по мощности электронного пучка ($I_b = 18$ мА и 9 мА при одном и том же ускоряющем напряжении электронной пушки 28 кВ). В первом режиме установившаяся температура поверхности была $415 \pm 5^\circ\text{C}$, а во втором – $275 \pm 5^\circ\text{C}$.

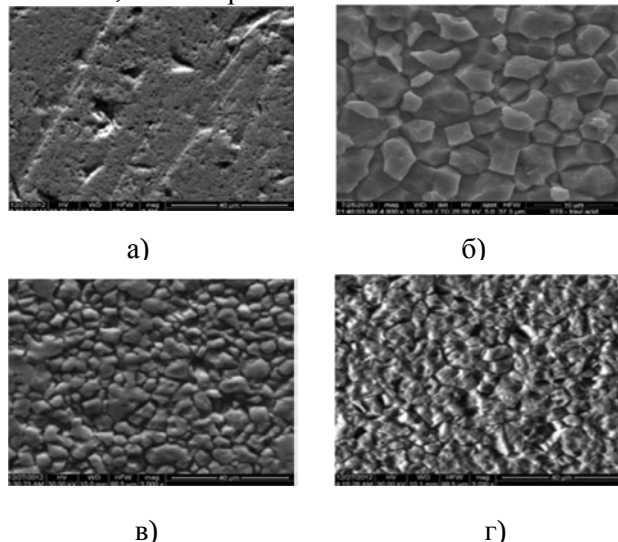


Рис. 2. SEM-Фотографии поверхности плоских титановых образцов (увеличение $\times 2000$)

а) – исходный образец, б) – образец после кислотного травления, в) – образец после кислотного травления обработанный в ЭПП при 330°C, г) образец после кислотного травления - обработанный образец в ЭПП при 550°C. Условия обработки: $P = 5$ Торр, $E_b = 30$ кэВ, $I_b = 10$ мА

Было установлено, что дифрактограммы качественно не отличаются (преимущественно формировался TiO_2 с кристаллической структурой рутила, рис. 3), но относительно пониженное содержание диоксида титана в образце, обработанном при $415 \pm 5^\circ\text{C}$, по сравнению с образцом, обработанным при $275 \pm 5^\circ\text{C}$, свидетельствует о меньшей толщине окисленного слоя, синтезированного при пониженной температуре.

Измерение контактного угла смачивания для воды на плоских образцах титана до и после ЭПП-обработки показало, что образцы после кислотного травления и образцы с плазмохимически синтезированным TiO_2 -покрытием были более гидрофильными, чем необработанный титан. Эффект был стабильным в течение 48 часов, после чего наблюдалась деградация смачиваемости. После этого периода наблюдалось незначительное ухудшение гидрофильности образцов с плазмохимически синтезированным TiO_2 , однако у образцов, подвергнутых ЭПП-обработке, полного исчезновения гидрофильности не происходило.

В тоже время гидрофильность образцов, подвергнутых только кислотному травлению, через 21 день стала одинаковой с необработанной титановой подложкой.

Таким образом, посредством ЭПП-стимулированного синтеза может быть получено покрытие из оксида титана, обладающее высокой смачиваемостью и стабильностью гидрофильных свойств при хранении.

Морфология гидроксиапатита, осаждаемого на поверхности титановых образцов после их инкубации образцов в SBF показана на рис. 3. Все изученные образцы преципитировали гидроксиапатит из SBF на своей поверхности.

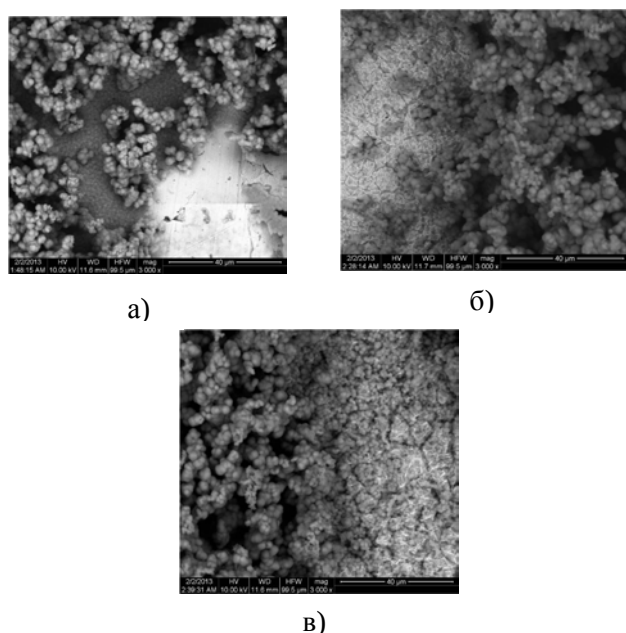


Рис. 3. SEM-Фотографии гидроксиапатита, сформировавшегося поверхности плоских титановых образцов (увеличение×3000)

а) – исходный образец, б) – образец после кислотного травления, в) – образец, обработанный в ЭПП при 550°C без предварительного кислотного травления
Условия обработки: $P = 5$ Торр, $E_b = 30$ кэВ, $I_b = 10$ мА

Гидроксиапатит на контрольном образце титана состоял из разрозненных дискретных кластеров, в то время как ЭПП-стимулированный синтез оксида титана на поверхности улучшал равномерность формирования слоя гидроксиапатита.

Слой гидроксиапатита наибольшей толщины и равномерности формировался на поверхности образца, обработанного в ЭПП при 550°C (предварительное кислотное травление). Осажденный гидроксиапатит формировал макропористые образования удлиненной формы, диаметром $\sim 50 - 100$ нм. Значительное число

образований обнаруживало тенденцию к агрегации и образованию кластеров диаметром ~ 3 мкм.

Состав ЭПП кислорода, пространственное распределение температуры образца и величина потоков химически активных частиц плазмы были вычислены с помощью компьютерного моделирования. Наиболее интенсивными оказались потоки атомарного и синглетного кислорода, таким образом, именно эти частицы могут вносить наиболее значительный вклад в образование биосовместимых оксидных TiO_2 покрытий [9].

Таким образом, с помощью пучково-плазменных технологий возможно получение покрытий из оксидов титана, обладающих не только улучшенными поверхностными характеристиками, но и проявляющих биологическую активность, что делает их многообещающим для получения высоко биосовместимых титановых медицинских ортопедических и дентальных имплантатов.

Библиографический список

1. Iwaya Y., Machigashira M., Kanbara K. // *Dental Mater. J.*, **2008** V.27. P. 415.
2. Huang N., Leng Y.X., Yang P. // *The 31st IEEE International Conference on Plasma Science* Baltimore, Maryland, USA **2004** P. 355.
3. Ding D., Ning C., Huang L. // *Nanotechnology*, **2009** V.20. P.5103.
4. Dudek A. // *Arch. Metall. Mater.*, **2011**. V. 56. P. 135.
5. Boyd A.R., Burke G.A., Duffy H., Holmberg M., O'Kane C., Meenan B.J., Kingshott P. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2011**. V. 22. P.71.
6. Katayama H., Katto M., Nakayama T. // *Surf. Coat. Technol.*, **2009**. V. 204. P.135.
7. Boyd A.R., Burke G.A., Duffy H., Holmberg M., O'Kane C., Meenan B.J., Kingshott P. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2011**. V. 22. P.71.
8. Михайлова Е. А. // *Машиностроение*. **2006**. N4. С.32.
9. Васильева Т.М., Лысенко С.Л., Кукареко В.А. // *Физика и химия обработки материалов*. **2010**. N5. С.29.

**Модификация поверхности семян кукурузы и сои при их
обработке низкотемпературной аргоновой плазмой
атмосферного давления**

*Surface modification of seed of corn and soya under their treatment of argon low
temperature plasma of atmospheric pressure*

**Наумов Е.В.¹, Васильев М.М.^{1*}, Петров О.Ф.¹, Сотченко В.С.², Горбачёва А.Г.²,
Ветошкина И.А.², Синеговская В.Т.³, Каманина Л.А.³**

*Naumov E.V., Vasiliev M.M., Petrov O.F., Sotchenko V.S., Gorbacheva A.G., Vetoshkina I.A.,
Sinegovskaya V.T., Kamanina L.A.*

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный
институт высоких температур РАН, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2
E-mail: mixxy@mail.ru

²*Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский
институт кукурузы РАСХН, 357528 Ставропольский край, г. Пятигорск, ул. Ермолова,
14-Б E-mail: 75.61.795@rambler.ru*

³*Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт
соеи РАСХН, 675027, Амурская область, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 19*

The effect of low-temperature atmospheric argon plasma treatment for various plant seeds, including corn Mashuk 170 MV and soybean varieties Harmony and MK - 100 for germination, effectiveness of the disinfectant fertilizers are presented

Введение

Один из результатов воздействия низкотемпературной плазмы на различные материалы (ткани, плёнки, порошкообразные и сыпучие вещества) – заметное увеличение их смачиваемости [1-2]. В связи с предпосевной обработкой семян, в процессе которой на них воздействуют растворами полезных микроэлементов, удобрений, стимуляторов и протравителей, представляется целесообразной обработка семян низкотемпературной плазмой с целью повышения эффективности проводимой предпосевной подготовки. Выбор режима плазменного воздействия должен увеличивать гигроскопичность семян при максимальном сохранении посевных качеств семян. В работе представлены результаты исследований влияния низкотемпературной аргоновой плазмы атмосферного давления на лабораторную всхожесть, эффективность работы протравителя и эффективность действия удобрений на семена гибрида кукурузы Машук 170 МВ и сортов сои Гармония и МК - 100

Экспериментальная установка

Стационарный поток неизотермической плазмы при атмосферном давлении создавался с помощью СВЧ источника с частотой генерации 2,45 ГГц. Генератор низкотемпературной аргоновой плазмы представляет собой осевой электрод, помещенный в заземленный металлический цилиндр, со штуцером для подачи рабочего газа аргона. При прокачке аргона через разрядный промежуток со скоростью 5 литров в минуту и мощности магнетрона 120 Вт формируется поток СВЧ плазмы. Площадь, обрабатываемая плазменным потоком при этом составляет 20 мм². Управление расходом инертного газа осуществляется системой контролируемого напуска. Скорость прокачки аргона определяет длину плазменного потока, составляющую в наших работах 35-45 мм. Управление микроволновым импедансом осуществляется СВЧ компенсатором, который позволяет регулировать отраженную мощность.

Результаты исследований

В таблице 1 представлены результаты изучения лабораторной всхожести семян кукурузы и сои при их обработке аргоновой плазмой с различным временем экспозиции. При экспозиции семян 60 и 120 секунд отмечена тенденция к увеличению лабораторной всхожести семян всех образцов по сравнению с вариантом без плазменной обработки.

Таблица 1. Лабораторная всхожесть семян кукурузы и сои при обработке низкотемпературной плазмой атмосферного давления, %.

Название	Время обработки семян, сек.		
	0	60	120
Машук 170 МВ	92	95	97
Гармония	91	93	94
МК - 100	92	94	93

Применительно к корневой гнили плазма сама по себе практически не изменяла процент поражённых семян. В таблице 2 представлены изменения этого процента при совместном действии плазмы и протравителя. В качестве него использовался протравитель “Максим” в дозе 1,5 кг/т для Гармонии и 2,0 кг/т для МК-100.

Таблица 2. Влияние плазмы на эффективность работы протравителя

Наименование	0 сек.	60 сек.	120 сек.
Гармония	12%	4%	5%
МК - 100	0	0	0

Результаты измерений показали, что в случае, когда корневая гниль не устраняется полностью с помощью протравителя, предварительное воздействие низкотемпературной плазмы заметно снижает остаточный процент поражённых семян. В таблице 3 представлены изменения процента семян, поражённых болезнями на семядолях при совместном действии плазмы и протравителя

Таблица 3. Изменение доли семян, поражённых болезнями на семядолях при совместном действии плазмы и протравителя

Наименование	0 сек.	60 сек.	120 сек.
Гармония	13%	9%	11%
МК - 100	12%	7%	9%

Обнаружено, что для этого типа болезней влияние плазмы менее ощутимо.

Для определения влияния плазменной обработки на эффективность действия удобрений на проростки семян кукурузы было использовано органическое удобрение Гумистим. Отличительной особенностью входящих в его состав гуминовых кислот является их лучшая усваиваемость растениями по сравнению с минеральными удобрениями. Однако внесение жидких комплексных удобрений в почву технологически сложнее, чем традиционных минеральных. Поэтому обработка семян низкотемпературной плазмой могла бы способствовать увеличению способности семян к впитыванию обрабатываемыми растворами ещё на стадии предпосевной обработки. В таблице 4 представлены результаты изучения совместного влияния на проростки плазмы и удобрения Гумистим, использовавшегося совместно с протравителем Витавакс 200 ФФ в дозе 2,5 л/т при предпосевной подготовке семян гибрида кукурузы Машук 170 МВ.

Таблица 4. Длина ростков и корешков при комплексной предпосевной обработке семян, см.

Признак	Время обработки семян, сек.		
	0	60	120
Длина корешка	10,9	12,7	12,9
Длина ростка	6,6	9,7	9,1

На вариантах с плазменной обработкой семян 60 и 120 сек ростки и корешки оказались длиннее контроля соответственно на 3,2-2,5 и 1,8-2,2 см. Вероятно, благодаря повышенной впитываемости, обработанные плазмой семена при предпосевной обработке поглощают большее количество питательных веществ.

Заключение

Обработка семян низкотемпературной аргоновой плазмой атмосферного давления способствует увеличению лабораторной всхожести семян, большей эффективности работы протравителя и эффективности действия удобрений на различные семена растений, в том числе на гибрид кукурузы Машук 170 МВ и сорта сои Гармония и МК - 100

Список литературы

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И., Титов В.А. // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, **2002**, Т. XLVI, № 1, с.103-115
2. Rajasekaran P., Mertmann P., Bibinov N., Wandke D., Viöl W., Awakowicz P. // *Plasma Proc.Polymer.*, **2010**, Vol. 7, p. 665-675

**Плазмохимический синтез тонкодисперсного порошка
диоксида титана анатазной кристаллической модификации
хлоридным методом**

*Plasma chemical synthesis of thin dispersion powder of titanium dioxide of anatase
crystalline modification with the chloride method*

Картаев Е.В. *, Аульченко С.М., Лукашов В.П., Ващенко С.П., Емелькин В.А

Kartaev E.V., Aulchenko S.M., Lukashov V.P., Vashchenko S.P., Emelkin V.A.

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1*

**E-mail: kartayev@mail.ru*

The experimental investigation of the gas-phase synthesis of the nanosized particles of titanium dioxide (titania, TiO_2) from gaseous titanium tetrachloride (TiCl_4) in the plasmachemical flow reactor is carried out. The processes of formation and growth of particles, formation of their agglomerates in combined reaction and quenching zones are considered. The conducted experiments reveal that using this technique it is possible to produce ultrafine powder (with particle mean size less than 30 nm) providing required content of the metastable crystal lattice – 80-87% anatase (A). The content of rutile (R) crystal lattice in the powder doesn't exceed 15-20%. The experimental data are found to agree satisfactorily with the results of simultaneously performed numerical simulations.

Введение

В мире производится свыше 4.5 млн. т/год порошка диоксида титана, который широко применяется в различных отраслях промышленности. Существуют две основные модификации кристаллической решетки диоксида титана – метастабильный анатаз (A) и рутил (R). У стабильного рутила выше коэффициент преломления, он имеет более высокую плотность, чем анатаз, поэтому применяется в лакокрасочной промышленности, производстве изделий из пластика, при изготовлении керамики. Высокая фотокаталитическая активность наноразмерного порошка (до 100 нм) анатаза обусловила его широкое применение в энергетике, экологии и химической промышленности, например, в водоочистительных и воздухоочистительных сооружениях, в солнечных батареях и оптоволоконных резонаторах и многих других [1,2]. Все это вызывает большой интерес исследователей, поэтому в последнее десятилетие опубликовано большое число экспериментальных работ по синтезу порошков диоксида титана с требуемыми физико-химическими свойствами.

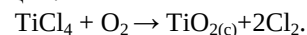
1. В качестве объекта исследования выбран процесс синтеза ультрадисперсного диоксида титана (TiO_2) путем конверсии тетрахлорида титана (TiCl_4) в плазмохимическом реакторе. Его основным преимуществом является высокая производительность по конечному продукту, поскольку процесс синтеза происходит в газовой фазе, где отсутствуют ограничения на скорости реакций, имеющие место при медленной диффузии в

случае гетерофазных реакций [2]. Кроме того, для газофазного синтеза диоксида титана имеется определенная экспериментальная информация, в частности, данные по равновесному составу компонентов в результате химических реакций.

2. Целью данной работы являлось создание пилотной плазмохимической установки синтеза тонкодисперсного порошка диоксида титана анатазной кристаллической модификации. В рамках этой задачи в данной работе проведено численное моделирование образования и роста частиц диоксида титана в совмещенной реакционной/закалочной зоне плазмохимического реактора, изучено влияние закалочной струи на размер частиц, а также влияние ряда параметров физико-математической модели на особенности синтеза порошка.

Методика проведения экспериментов

Наиболее перспективный и высокопроизводительный хлоридный способ синтеза порошкообразного диоксида титана заключается в окислении тетрахлорида титана в плазме на основе обобщенной реакции:



В диапазоне температур 1000-1500 К скорость реакции максимальна, характерное время ее протекания составляет 10^{-2} – 10^{-3} с, считая, что смешение реагентов происходит мгновенно.

С целью реализации способа, включающего в себя одновременный синтез частиц диоксида титана и их закалку, создана пилотная плазмохимическая установка на основе плазмотрона с межэлектродной

вставкой (МЭВ) [3] и реактора проточного типа. Реактор состоит из зоны подачи реагента TiCl_4 , рабочей зоны и зоны закали. Схема установки показана на рис.1.

Расход азотной плазмы на выходном срезе сопла МЭВ-плазматрона во всех запусках – 1 г/с. Расход TiCl_4 составлял примерно 2.8 г/с, что

соответствует по стехиометрии расходу O_2 ~0.46 г/с. Закалочный воздух подавался с расходом 6 г/с (1.4 г/с кислорода) во всех экспериментах. Длина рабочей секции реактора с диффузором – 0.093 м, закалочной секции – 0.1 м).

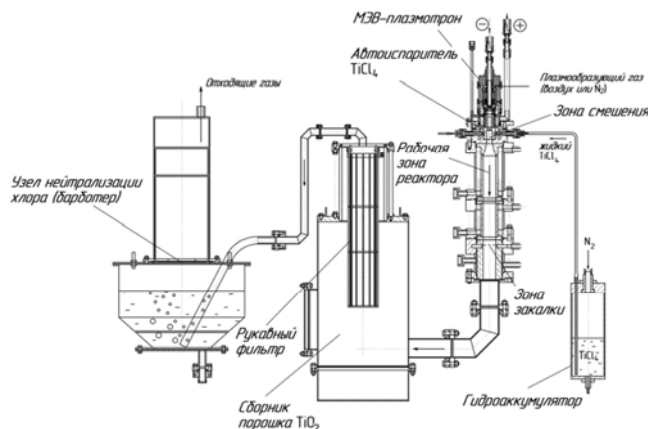


Рис. 1. Схема установки для плазмохимического синтеза порошка диоксида титана хлоридным методом

Принцип работы установки заключается в следующем. Сырье – жидкий TiCl_4 – из гидроаккумулятора под давлением азота 4 атм. поступал в автоиспаритель. За счет конвективной теплоотдачи от плазменной струи в автоиспарителе поддерживается температура 450-600 К, здесь реагент TiCl_4 нагревается и полностью испаряется. Пары тетрахлорида титана TiCl_4 на входе в канал реактора (4 отверстия автоиспарителя) вдуваются радиально в азотную плазменную струю (4600-5700 К), истекающую из МЭВ-плазматрона и эффективно смешиваются с ней в зоне смешения за счет высокой дальности паров. При этом способе происходит нагрев смеси $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2$ до температур 2800-4500 К без реакции в канале рабочей секции реактора. Соответствующая электрическая мощность МЭВ-плазматрона – от 8.8 до 13.8 кВт. Ниже по потоку в области закалочной секции нагретая смесь закаливается до температуры 500-800 К холодным воздухом. При этом TiCl_4 реагирует с O_2 (взятым в избытке) радиально вдуваемого через 8 отверстий в канал реактора холодного воздуха, происходит одновременное образование паров TiO_2 и их конденсация в условиях существенных градиентов температур. Данные условия способствуют образованию метастабильной кристаллической структуры анатаз (А) в сконденсированных частицах TiO_2 размером 10-50 нм.

Далее охлажденная струя с порошком поступает в сборник порошка, где продукт оседает на поверхности рукавного фильтра, а прошедший через фильтр хлор-газ поступает в узел нейтрализации. В данном узле барботажного типа нейтрализация проводится пропусканием пузырьков хлор-газа (предварительно прошедших через мелкие сита в растворе) через раствор щелочи. В результате реакции

образуется раствор соли NaCl , а очищенный воздух поступает на вход системы вытяжной вентиляции.

Стенки плазмохимического реактора – водоохлаждаемые, за исключением секции автоиспарителя, где сам жидкий реагент TiCl_4 выступает в качестве охлаждающего агента. Диаметр канала реактора в зоне смешения – 0.014 м, за диффузором в рабочей зоне и в зоне закали $D=0.032$ м.

В данной работе проводилась оценка эффективности смешения: 1) паров TiCl_4 с плазмообразующим газом в узле смешения реактора; 2) в зоне закали струй закалочного газа с потоком, идущим из рабочей зоны реактора. С этой целью использовали расчетную формулу для расчета параметра дальности h/D струй газа, вдуваемых радиально через отверстия в канал реактора диаметром D в сносящем потоке газа из [4]. Величина h – глубина проникновения вдуваемой радиально струи в сносящий поток газа, при которой оба потока становятся сонаправленными.

При $h/D < 0.5$ радиально вдуваемые струи не добивают до оси канала в сносящем потоке, а при $h/D > 0.5$ реализуется режим сталкивающихся струй, при котором смешение радиально вдуваемых струй и сносящего потока наиболее эффективно. Характер течения потоков при этом турбулентный, сечение канала заполнено вдуваемыми струями наиболее равномерно.

Проведенные оценки показали, что с учетом геометрии реактора параметр дальности струй паров реагента TiCl_4 в зоне смешения превышает 0.75, для закалочных струй $h/D > 1$. Таким образом, и в зоне смешения, и в зоне закали реализован режим сталкивающихся струй.

Анализ фазового состава полученного порошка диоксида титана проводился с помощью

рентгеновской дифрактометрии (прибор «HZG 4», K_{α} длина волны кобальтового излучения $\lambda = 1.787 \text{ \AA}$). Содержание по массе какой-либо фазы определяется по относительной интенсивности при разных углах дифракции рентгеновских лучей на структурной решетке образца. Массовые доли f_A , f_R соответственно анатаза A и рутила R рассчитываются исходя из отношения интенсивностей пиков – (110)-пика R и (101)-пика A :

$$f_A = 1/(1 + 1.26I_R/I_A); \quad f_R = 1 - f_A$$

По дифракционным картинам определялся размер d_{XRD} зерен кристаллитов согласно формуле Шеррера:

$$d_{XRD} = 0.91 / (2\Delta q \cos(2\theta)),$$

где $2\Delta\theta$ – полная ширина пика на уровне полумаксимума, 2θ – угол дифракции Брэгга ($2\theta_A = 29.46^\circ$ (101) для A и 32.00° (110) для R).

Средний эффективный размер d_{BET} частиц определялся методом БЭТ адсорбции-десорбции (прибор «Сорби-М») в предположении монодисперсных однородных сферических частиц порошка:

$$d_{BET} = 6 / (S_{BET} \cdot r),$$

где S_{BET} – площадь удельной поверхности образца порошка, $\text{м}^2/\text{г}$; r – плотность материала порошка (плотность кристаллических модификаций диоксида титана: рутила $R - 4.23 \text{ г/см}^3$, анатаза $A - 4.05 \text{ г/см}^3$).

В предположении сферической формы кристаллитов и самих частиц, оценивают среднее число кристаллитов N_c в частице порошка (степень поликристалличности частиц):

$$N_c = d_{BET}^3 / d_{XRD}^3.$$

Таблица. Результаты анализа образцов порошков, собранных с фильтра

№ эксперимента	S_{BET} , $\text{м}^2/\text{г}$	d_{BET} , нм	Фазовый состав, f_R/f_A	d_{XRD} , нм (R/A)	N_c	Содержание Cl в образце, вес. %
#1	32.1	46	20/80	36/28	3	-
#2	29.2	51	13/87	-/21	14	-
#3	28.3	52	12/88	-/21	15	-
#4	43.3	34	19/81	-	-	1.0
#5	28.4	52	11/89	-	-	-

Как видно из табл., во всех экспериментах синтезирован порошок диоксида титана с примерно 80-85% содержанием A . Поскольку реакция окисления TiCl_4 начинается в секции закалики одновременно с охлаждением, время протекания реакции мало, что приводит к меньшим размерам синтезированных частиц диоксида титана, задержанных на фильтре. Это заметно по ПЭМ-фотографиям порошка (рис.2а,б) – он достаточно мелкий, размеры агломератов невелики. Из рис.2в видно, что среди крупных частиц диоксида титана часто встречаются огранные, причем для многих частиц видна кристаллическая решетка с постоянной, характерной для A (рис.2г). Огранка частиц говорит о том, что осаждение паров диоксида титана частично идет минуя жидкую фазу, т.е. в системе «пересыщенный пар-кристалл».

Внешний вид агломератов порошка, морфология и микроструктура частиц определялись с помощью методов СЭМ и ПЭМ (электронный просвечивающий микроскоп высокого разрешения «JEOL»).

Диагностика некоторых образцов порошка на наличие загрязняющей примеси хлора проводилась с помощью лазерного энергомасс-спектрометра «ЭМАЛ-2».

Параллельно с экспериментальным моделированием проводилось компьютерное моделирование образования, роста и коагуляции частиц диоксида титана в рабочей зоне плазмохимического реактора на основе квазигазодинамических уравнений, являющихся обобщением уравнений Навье-Стокса [5,6]. Моделирование плазмохимического синтеза частиц диоксида титана проводилось в расчетной области, форма и размер которой соответствуют геометрии реактора лабораторной установки. Рассматривалось течение вязкой теплопроводной смеси газов и реакция окисления тетрахлорида титана с учетом механизмов зарождения, роста и коагуляции частиц TiO_2 , а также динамики их числа N в каждом сечении струи.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов представлены в Табл.

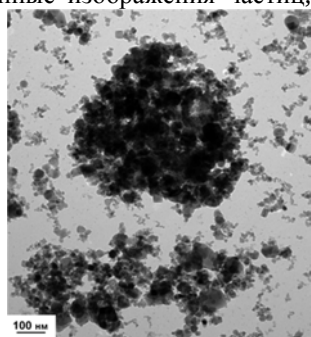
На рис.2 показаны ПЭМ-фото образца порошка диоксида титана, собранного с фильтра после эксперимента 4. На рис.3 показаны результаты РФА анализа порошка диоксида титана после 1-го и 3-го экспериментов.

Следует отметить, что загрязненность элементарным хлором порошка составляет порядка 1% (см. табл.), что существенно превышает технологически приемлемый уровень 20 ppm (0.02%), так что требуется дополнительная очистка продукта. Возможно, такой высокий уровень адсорбции хлора объясняется неполным протеканием реакции – выход по диоксиду титана составляет примерно $\frac{1}{4}$ от теоретического, т.е. часть TiCl_4 , оксихлоридов титана попадает в частицы порошка.

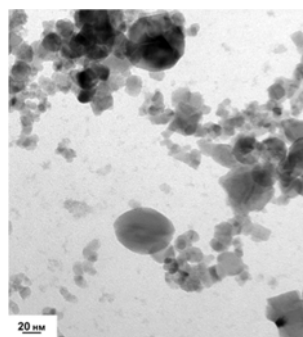
На рис.4а представлена ПЭМ-микрофотография частично деагломерированного порошка, а на рис.4б – распределение частиц порошка диоксида титана на основе обработки площади проекций изображений счетного числа частиц (показанных на рис.4а) с помощью программы ImageJ2x, а также кумулятивная кривая данного

распределения. Видно, что доля счетного числа частиц размером менее 10 нм превышает 80%. Это не совсем корректно, поскольку программа дает несколько уменьшенные изображения частиц, кроме

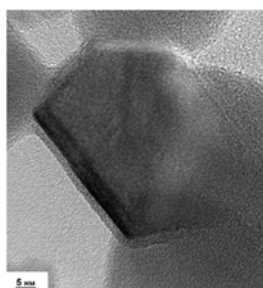
того, порошок деагломерирован лишь частично. Судя по фото на рис.4а, более 50% частиц имеют размеры от 5 до 20 нм.



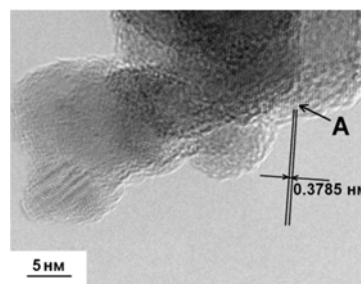
(а)



(б)

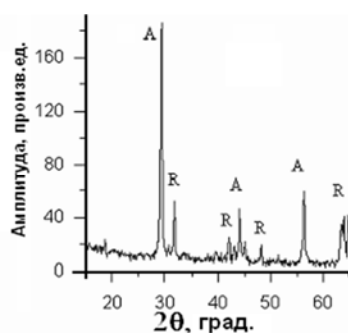


(в)

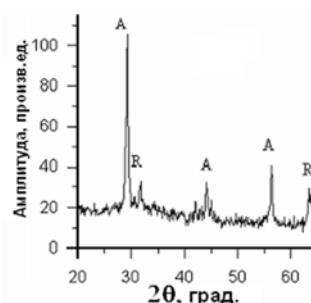


(г)

Рис.2. ПЭМ-фото TiO_2 порошка, полученного после эксперимента #4: а – общий вид с крупными агломератами; б – частицы в агломерате; в – крупная ограниченная частица; г – частица анатаза (А) с постоянной решетки $a=3.785 \text{ \AA}$



(а)

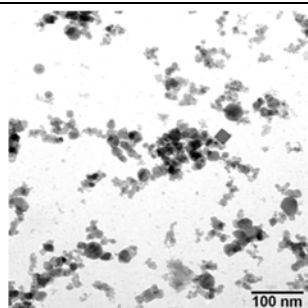


(б)

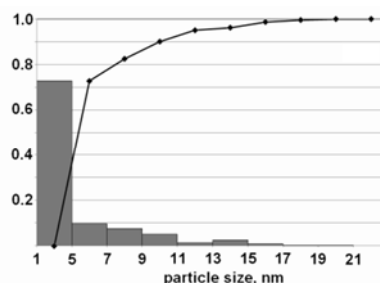
Рис.3. Результаты РФА анализа порошка диоксида титана: а – эксперимент 1; б – 3

Моделирование в условиях эксперимента 4 показало (рис.5), что среднемассовый диаметр частиц диоксида титана на выходе из реактора равен 26 нм, но процесс роста еще не вышел на стационарный режим. В соответствующем реальном проведенном эксперименте размер частиц составил 34 нм. Точка быстрого роста числа частиц N указывает на место вдува закалочной струи в канал реактора. Рост числа частиц происходит за счет газофазной реакции и нуклеации частиц, а уменьшение – за счет их коагуляции.

Результаты серии экспериментов показывают, что при совмещении реакционной и закалочной зоны возможен плазмохимический синтез порошков диоксида титана (80-87% А, размер частиц не превышает 30 нм), видимо, по своим фотокаталитическим свойствам сопоставимым с порошками марки AEROXIDE P-25 (70-80% А, средний размер частиц 21 нм, чистота порошка >99.5%), производимым компанией “Evonik Industries AG” с помощью газопламенного синтеза.



(а)



(б)

Рис.4. Эксперимент 4: а - ПЭМ-фото частично деагломерированного TiO_2 порошка, б – распределение счетного числа частиц по размеру и кумулятивная кривая - на основе анализа ПЭМ изображений (программа ImageJ2x).

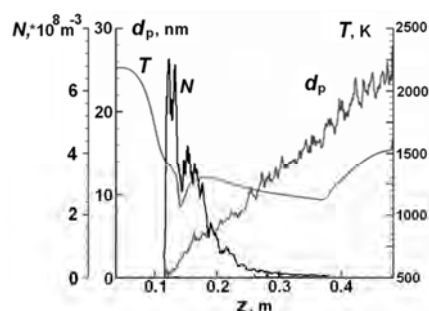


Рис.5. Результаты моделирования распределения средневзвешенных по сечению реактора диаметра d_p частиц, среднемассовой температуры T газовой смеси и числа частиц N вдоль оси канала реактора

Установка имеет следующие характеристики: энергозатраты на азотной плазме 4-8 кВт·ч/кг; производительность – 1,5 кг/ч с возможностью масштабирования. В ходе работы выявлены возможные пути качества синтезируемого продукта. Представленные в работе способы получения порошков диоксида титана обладают хорошей управляемостью дисперсностью и фазовым составом продукта, высокой производительностью и энергоэффективностью. Основными проблемами получения TiO_2 из TiCl_4 в данной работе являются пока еще невысокий выход по конечному продукту (20-30% от теоретического), наличие в продукте некоторого количества брукита, а также высокая химическая активность, летучесть и склонность к гидролизу тетрахлорида титана, что проявляется в появлении отложений в канале подачи реагента в реактор. Загрязненность порошка элементарным хлором зависит от конечной температуры закалки – чем она ниже, тем больше хлора адсорбируется в порошок. С другой стороны, увеличивая расход закалочного газа, можно существенно снизить объемную долю хлора в газовой смеси и уменьшить его адсорбцию.

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-00153 а.

Библиографический список

1. **Chen X, Mao S.S.** Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications// Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. P. 2891-2959.
2. **Парфенов О.Г., Пашков Г.Л.** Проблемы современной металлургии титана, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.
3. **Kuzmin V.I., Mikhailchenko A.A., Kovalev O.B., Kartaev E.V., Rudenskaya N.A.** Technique of formation of an axisymmetric heterogeneous flow during thermal spraying of powder materials// Journal of Thermal Spray Technology. 2012. Vol. 21. P. 159-168.
4. **Кталхерман М.Г., Емелькин В.А., Поздняков Б.А.** Влияние геометрических и газодинамических параметров смесителя на качество смешения сталкивающихся радиальных струй с поперечным потоком// Инженерно-физический журнал. 2010. Т. 83. № 3. С. 509-517.
5. **Аульченко С.М., Картаев Е.В., Ковалев О.Б.** Моделирование образования наночастиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе// Наносистемы. 2011, Т. 2. № 4. С. 113-119.
6. **Aulchenko S.M.** Modeling of the formation and growth of titanium dioxide particles in a flow-type plasmachemical reactor// Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2012. Vol. 85. P. 37-41.

Секция 4

ОРГАНИЧЕСКИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГАЗОФАЗНЫХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

Исследование процессов восстановления тетрафторидов кремния и германия в водородной плазме

Study of reduction processes of silicon and germanium tetra fluorides in a hydrogen plasma

Корнев Р.А., Мочалов Л.А., Сенников П.Г.

Kornev R.A., Mochalov L.A., Sennikov P.G.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: kornev@ihps.nnov.ru*

The process of plasma-chemical conversion of silicon and germanium tetrafluoride in radiofrequency (13,56 MHz) discharge has been studied. The dependence of the yield of silicon and germanium on the specific energy input and the $H_2/SiF_4(GeF_4)$ molar ratio has been examined in the pressure range of 0,1-0,3 Torr. A mechanism has been proposed for the plasma-assisted reduction of silicon and germanium tetrafluoride under the given experimental condition.

Введение

Изотопные модификации кремния и германия, обладая рядом уникальных физических свойств, представляют большой интерес в различных областях науки и техники. Их получение осуществляют, как правило, из тетрафторидов, для которых разработаны высокоэффективные методы центробежного разделения изотопов. Существующие химические методы перевода обогащенного тем или иным изотопом тетрафторида многостадийны и характеризуются большими потерями на каждой из технологических стадий. Поэтому разработка прямых методов перевода тетрафторидов кремния и германия в кремний и германий является актуальной задачей. Для решения данной задачи перспективно применение плазмохимических методов. К их преимуществам относится высокоэффективная передача энергии электромагнитного поля в химическую систему, что позволяет проводить процесс с высокой степенью конверсии исходного сырья и селективностью в необходимые целевые продукты.

Целью данной работы является исследование влияния основных технологических параметров – энерговклада и мольного соотношения реагентов на выход кремния и германия в результате плазмохимического водородного восстановления их тетрафторидов, а также рассмотрение возможных механизмов образования элементарных кремния и германия в реализованных экспериментальных условиях. Исследование процесса плазмохимического восстановления тетрафторида кремния и германия в ВЧ индуктивно-связанном разряде

проводили на установке, принципиальная схема которой подробно описана в [1]. Мощность генератора высокочастотных колебаний составляла 1кВт, частота – 13,56 МГц. Мощность, подводимая в зону плазменного разряда, менялась в интервале 400-900 Вт. Давление в процессе проведения эксперимента изменяли в интервале 0,1–0,3 торр. Расход плазмообразующего газа $H_2 + SiF_4(GeF_4)$ устанавливали в интервале 35-200 см³/мин. Мольное соотношение $H_2/SiF_4(GeF_4)$ изменяли в диапазоне 2 – 10. Выход кремния и германия определяли гравиметрическим методом с точностью 1×10^{-4} г.

С целью изучения наиболее вероятного механизма образования кремния и германия исследовались эмиссионные спектры плазмы в смесях $H_2+SiF_4(GeF_4)$.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана зависимость выхода кремния от удельного энерговклада в ВЧ индуктивно-связанном разряде. Исследования проводили в диапазоне значений от 7 до 37,3 МДж/моль. Выход кремния монотонно возрастает от 13 до 56% при увеличении энерговклада от 7 до 25 МДж/моль. Далее, в диапазоне энерговклада 25-37,3 МДж/моль выход кремния не меняется. Данный характер зависимости свидетельствует о том, что выход кремния, равный 56%, является квазиравновесным при данных условиях, а значение энерговклада 25МДж/моль – оптимально. Удельные энергозатраты в данном технологическом режиме составляют 44,6 МДж/моль (10,2 кВт·ч/моль).

Зависимость степени превращения SiF_4 в кремний от соотношения реагентов в исходной смеси исследовали в диапазоне значений H_2/SiF_4 от 2 до 6 (рис.2).

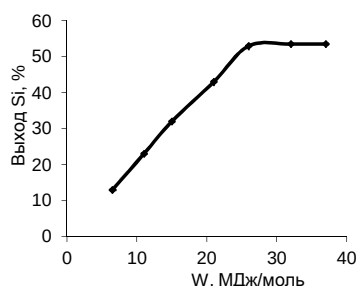


Рис.1. Зависимость выхода кремния от удельного энерговклада ($p=0,2$ Торр; $\text{H}_2/\text{SiF}_4=4$).

Видно, что при увеличении мольного соотношения выход кремния монотонно возрастает.

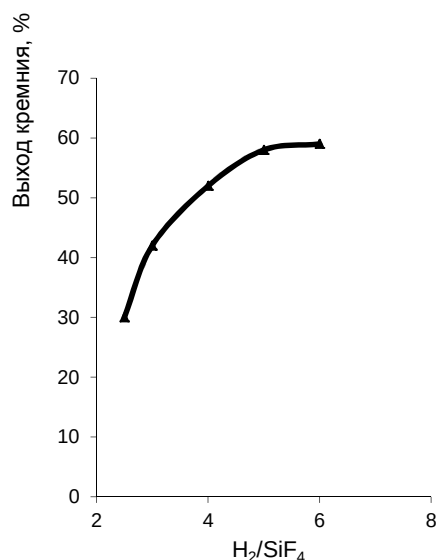


Рис.2. Зависимость выхода кремния от мольного соотношения реагентов ($p=0,2$ Торр; $W=25$ МДж/моль).

На рис. 3 показан эмиссионный спектр ВЧ-индукционной плазмы смеси H_2+SiF_4 . Сравнение полученного спектра с данными работ [2 – 6] позволяет провести его идентификацию. Так, линия с длиной волны 220 нм соответствует испусканию света радикалом SiF_3 , линия при длине волны 440.6 нм – радикалом SiF . В диапазоне длин волн 410-430 нм согласно литературным данным наблюдается эмиссия радикала SiH . Длины волн 486.13 и 656.2 нм отвечают излучению атомарным водородом H_β и

H_α соответственно. Отметим, что в спектре отсутствуют линии, соответствующие свободному фтору F (703.75 нм) и кремнию Si (504.1; 505.6 нм).

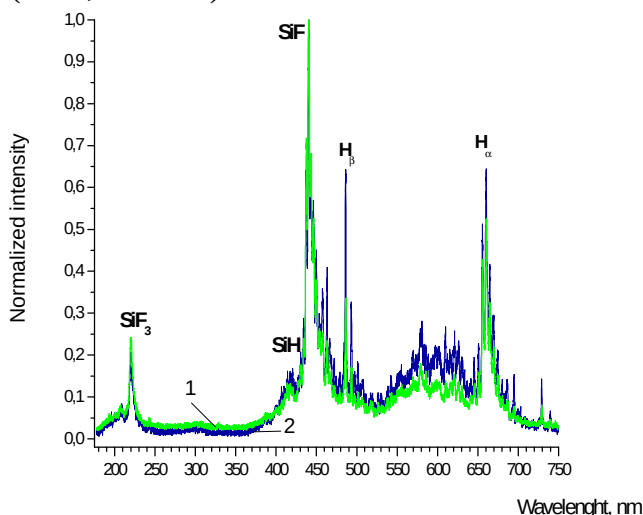
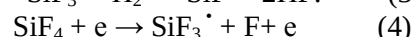
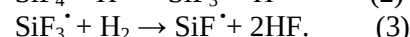
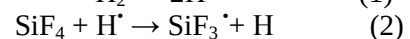
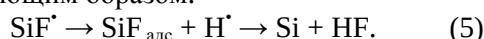


Рис.3. Эмиссионный спектр химически-активной плазмы смеси H_2+SiF_4 ($p=0,2$ Торр; 1- $\text{H}_2/\text{SiF}_4=8$; 2- $\text{H}_2/\text{SiF}_4=4$).

На основании исследований эмиссионных спектров можно высказать некоторые предположения о механизме образования кремния в условиях эксперимента. Образовавшийся атомарный водород взаимодействует с молекулой тетрафторида кремния с образованием промежуточных радикалов:



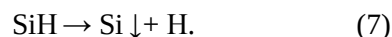
Осаждение кремния на внутренней поверхности реактора можно представить аналогично [4] следующим образом:



Кроме того, поскольку в эмиссионном спектре плазмы присутствует линия, отвечающая радикалу $\text{SiH}^{\bullet}$, возможно предположить его образование по реакции:



и, далее:



Зависимость выхода германия от удельного энерговклада (рис.4) исследовалась в диапазоне от 7 до 10 МДж/моль. Выход германия монотонно возрастает и при значении энерговклада 9,5 МДж/моль приближается к 100%. Оптимальные энергозатраты при синтезе германия составляют 9,1 МДж/моль.

Зависимость выхода германия от мольного соотношения (рис.5) исследовали в диапазоне значений от 2,5 до 10. При значении мольного соотношения $\text{H}_2/\text{GeF}_4=10$ выход германия составляет порядка 100%.

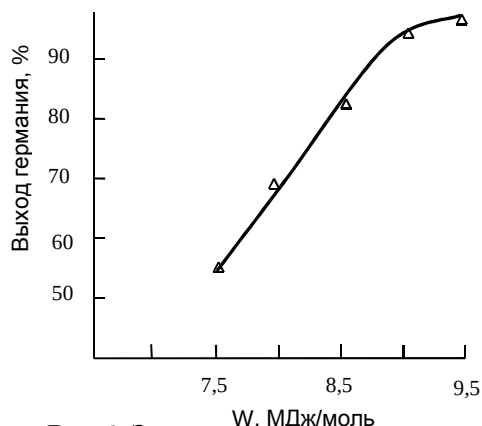


Рис.4. Зависимость выхода германия от удельного энерговклада ($p=0,3$ Торр; $H_2/GeF_4=3,5$).

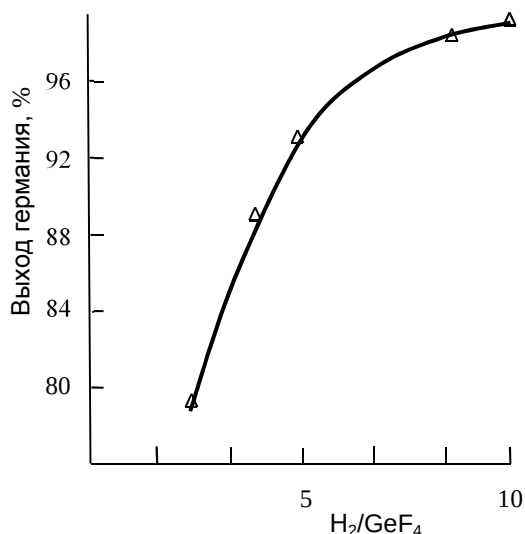


Рис.5. Зависимость выхода германия от удельного энерговклада ($p=0,3$ Торр; $W=8,7$ МДж/моль).

В ходе исследования процесса восстановления тетрафторида германия в ВЧ плазме в режимах, не соответствующих оптимальным, на выходе из реактора был обнаружен осадок темного цвета, который по данным масс-спектрального анализа представляет полигерманфториды состава $Ge_nF_mH_l$. Образование полигерманфторидов зависит от энерговклада и степени разбавления тетрафторида германия водородом. Следует отметить, что в экспериментах с участием тетрафторида кремния образования подобных соединений не наблюдалось.

На рис. 6 показан эмиссионный спектр ВЧ-индукционной плазмы смеси H_2+GeF_4 . Идентификация спектральных линий согласно [7 – 9] позволяет установить наличие в нем радикала GeF в диапазоне 390 – 520 nm.

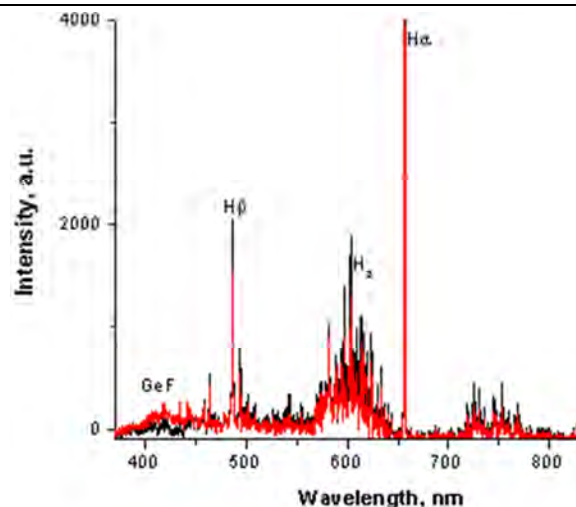
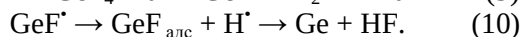
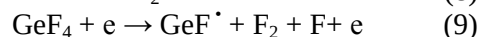


Рис.6. Эмиссионный спектр химически-активной плазмы смеси H_2+GeF_4 ($p=0,3$ Торр; $1-H_2/GeF_4=4$).

Линий, соответствующих радикалу GeF_2 , в диапазоне 320 – 390 nm, а также свободного фтору (703,75nm) в спектре не наблюдается.

Исходя из полученных данных можно предположить основные промежуточные реакции образования радикала GeF и участие его в образовании германия:



Согласно проведенному анализу полученных результатов и сопоставлению их с литературными данными, можно высказать предположение, что в данных условиях проведения процесса радикальный механизм образования кремния и германия является основным.

Библиографический список

1. П.Г. Сенников, С.В. Голубев, Р.А. Корнев, Л.А. Мочалов, А.А. Шилаев // *Химия высоких энергий* **2014**. Т. 48. №1. С.71.
2. A. Madan. // *In: Topics in appl. Phys.* (Springer, Berlin) **1984**. Vol. 55. p. 245.
3. G. Cicala, G. Bruno, and P. Capezzuto. // *Pure and Appl. Chem.* **1996**. Vol. 68. №5. p.1143.
4. N. Mutsukura, M. Ohuchi, S. Satoh, Y. Machi. // *Thin Sol. Films* **1983**. 109. p. 47.
5. J. Ling-Fai Wang, C.N. Krishnan, J.L. Margrave. // *J. Molecul. Spectr.* **1973**. 48. p.346.
6. Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng, Luchun Wang, and Xiangna Liu. // *J. Appl. Phys.* **1994**. Vol. 75. № 2. p.797.
7. И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт «Химия германия» **1967**. М., «Химия», 452с.
8. Shigeru Saito and Kinich Obi. // *J. Appl. Phys.* **1993**. 74 (3), p.1480.
9. G. Bruno, P. Capezzuto, and G. Cicala, // *J. Appl. Phys.* **1991**. 69(10), p.7256.

Исследование процессов восстановления тетрахлоридов кремния и германия в водородной плазме

Study of reduction processes of silicon and germanium tetra chlorides in a hydrogen plasma

Корнев Р.А., Гусев А.В.

Kornev R.A., Gusev A.V.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49*

E-mail: kornev@ihps.nnov.ru

The processes of reduction of silicon tetrachloride and germanium tetrachloride with hydrogen in HF-plasma have been studied. It was found that in the process of reduction of silicon tetrachloride the formation of tri-, di-, monochlorosilane, silane, and silicon was observed. The total yield of chlorosilanes and of silane expressed as the initial silicon tetrachloride exceeded 70%. In case of germanium tetrachloride the formation of trichlorogermane and germanium was observed. The yield of germanium realized under the experimental conditions was equal to 20% and the total degree of conversion of GeCl_4 was equal to 65%. The purity of the prepared samples of silicon and germanium was investigated.

Введение

Кремний и германий остаются наиболее востребованным материалом микроэлектроники, фотовольтаики, оптики и т.д. Технологии их промышленного получения, основанные на синтезе и очистке их хлоридов, требуют постоянного усовершенствования в связи с повышенными требованиями к экологической безопасности производств. Так, для тетрахлорида кремния существует необходимость его переработки в хлорсиланы – исходные продукты синтеза кремния. Производство германия из его тетрахлорида характеризуется многостадийностью, что приводит к дополнительному поступлению примесей в целевой продукт. В связи с этим, исследование возможности применения плазмохимических технологий для прямого синтеза кремния и германия из SiCl_4 и GeCl_4 является актуальной задачей.

Эксперименты по исследованию процессов восстановления тетрахлоридов кремния и германия в водородной плазме проводились на установке, принципиальная схема которой подробно описана в [1].

Мощность генератора высокочастотных колебаний составляла 340 Вт, частота 40,68 МГц. Расход плазмообразующего газа $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4(\text{GeCl}_4)$ варьировали в интервале 100-700 $\text{см}^3/\text{мин}$. Давление в процессе проведения эксперимента поддерживали постоянным, равным 760 Торр. Мольное соотношение $\text{H}_2 / \text{SiCl}_4(\text{GeCl}_4)$ изменяли в диапазоне 2 – 15.

Плазмохимический реактор представлял собой трубку из кварцевого стекла, по оси которой были размещены электроды. На электроды от генератора через согласующее устройство подавали высокочастотное напряжение и между электродами зажигали разряд. В объем разряда подавали парогазовую смесь тетрахлорида кремния и водорода. Мощность, подводимая к зоне плазменного разряда, определялась калориметрическим методом по методике [14]. Экспериментально исследовали зависимость выхода хлорсиланов и хлоргерманов, а так же кремния и германия от условий плазмохимического восстановления. Выход кремния и германия определяли гравиметрическим методом с точностью 1×10^{-4} г. Содержание хлорсиланов и хлоргерманов определяли методами газовой хроматографии с пределом обнаружения 0,1%. и ИК-спектроскопии с разрешением 0,1 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

При проведении процесса плазмохимического водородного восстановления SiCl_4 в газовой фазе отходящих из реактора продуктов реакции наблюдалось образование трихлор- дихлор-, моноклорсилана и силана, а так же хлористого водорода. В реакторе наблюдалось образование кремния (рис.1).

Максимальный выход трихлорсилана (44%) наблюдается при соотношении $[\text{H}_2]:[\text{SiCl}_4]=6,9$.

Для образования дихлор-, моноклорсилана и силана требуются специальные условия проведения процесса восстановления в которых выход данных продуктов может достигать 10, 20

и 20% соответственно. Выход кремния при увеличении концентрации водорода монотонно возрастает от 8 до 47%. Степень конверсии тетрахлорида кремния составляет 70%.

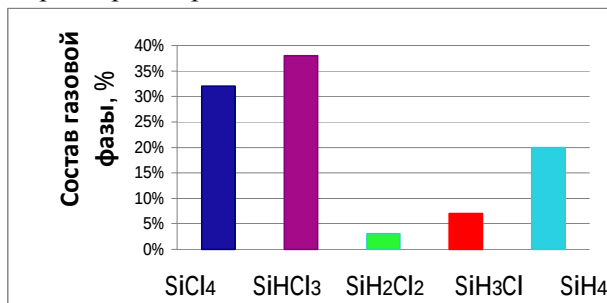


Рис.1. Состав газовой фазы отходящих газов в процессе восстановления тетрахлорида кремния водородом.

При проведении процесса плазмохимического водородного восстановления GeCl_4 (рис.2) в реализованных экспериментальных условиях, в газовой фазе отходящих из реактора продуктов реакции наблюдалось образование трихлоргермана с выходом до 35%, а так же хлористого водорода. Выход германия в данных условиях составлял около 20%.

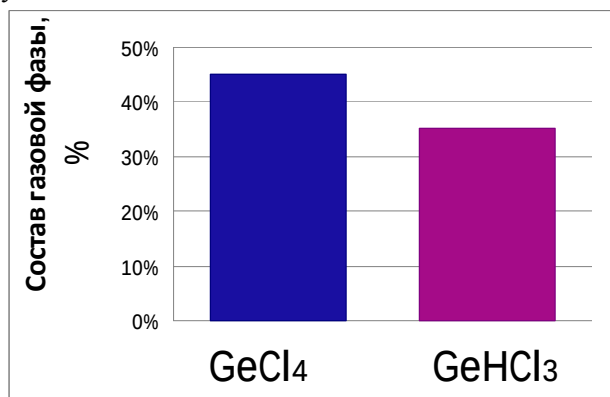


Рис.2. Состав газовой фазы отходящих газов в процессе восстановления тетрахлорида германия водородом.

Проведено исследование чистоты полученных образцов кремния и германия. Показано, что содержание основных электроактивных примесей В, Р и As, в полученных образцах находится на уровне 0,5-1ppm, что позволяет использовать данные продукты как исходный материал для физических методов очистки.

Библиографический список

1. А.В. Гусев, Р.А. Корнев, А.Ю. Суханов. // *Неорганические материалы*. 2006, т.42, №9, с.1123.

Секция 5

ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ

Исследование скользящего вращающегося разряда атмосферного давления

Study gliding rotating discharge at atmospheric pressure

Чернолуцкий Д.Л., Колган В.В., Черняк В.Я., Недыбалиук О.А., Юхименко В.В.,
Шаповал В.А., Соломенко Е.В., Якимов М.О.

Chernolutsky D.L., Kolgan V.V., Chernyak V.Ya., Nedybaliuk O.A., Iukhymenko V.V., Shapoval V.A.,
Solomenko E.V., Yakimov M.O.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Факультет радиофизики, электроники и компьютерных систем, 03187 Киев,
просп. академика Глушкова, 42). E-mail chernyak_v@ukr.net*

This paper considers the possibility of creating a long-life-time plasma generator based on a gliding rotating discharge. Influence of geometrical and dynamic parameters of systems with gliding rotating discharge on the nature of the discharge was investigated. Transverse to the electric field rotating airflow was provided the gliding and rotating discharge.

Введение

Перспективность использования плазмохимических систем в различных отраслях промышленности сегодня является очевидной. Однако основным сдерживающим фактором создания технологий является низкий ресурс работы традиционных генераторов плазмы атмосферного давления и выше даже при сравнительно невысоких мощностях (≥ 1 кВт) из-за существенной эрозии электродов.

Поиск решения проблемы увеличения ресурса плазменных источников с малой эрозией электродов является весьма актуальным. Возможными решениями может быть увеличение площади контакта токового канала газового разряда с поверхностью электродов и быстрое скольжение контакта по поверхности электрода под действием внешних сил. В перспективе, отвечающими поставленным выше требованиям, могут стать плазменные системы управляемые газодинамическими потоками. При этом наибольший интерес сегодня представляют осесимметричные системы – вращающиеся скользящие дуги [1-6], которые очень мало исследованы.

Даная работа посвящена исследованию влияния на характер горения разряда геометрических и газодинамических параметров систем со скользящим вращающимся разрядом, в котором скольжение и вращение разряда вызвано поперечным к электрическому полю вихревым потоком воздуха.

Описание экспериментальной установки

Исследуемая осесимметричная разрядная система представлена на рис. 1. Здесь, фторопластовая камера (1) зажата двумя металлическими фланцами (2). Верхний фланец имеет отверстие диаметром 49 мм с внутренней резьбой, в которое вкручиваются различные вставки (3), являющиеся одним из электродов системы. Другим электродом служит шпилька диаметром 6 мм, она может двигаться вдоль оси симметрии системы по резьбовому соединению с фторопластом. На шпильку могут накручиваться различные насадки (4).

Разряд зажигался между центральным электродом и вставкой во фланце (далее периферийный электрод). Воздух, продуваемый сквозь межэлектродный промежуток, выносил плазму наружу.

Полярность на электродах системы всегда соблюдалась одинаковой: центральный электрод был под положительным «+» потенциалом, а верхний фланец был заземлен и соединен с отрицательным «-» выводом блока питания.

Воздух во фторопластовую камеру, подавался по касательной к ее стенке, с помощью направляющих каналов (5) и закручиваясь как показано на рис. 1., выходил через отверстие в периферийном электроде. Поток воздуха обеспечивался компрессором FIAC Cosmos и контролировался ротаметром фирмы Dwyer. Источником напряжения служил блок питания БП-150 от магниторазрядных насосов НОРД.

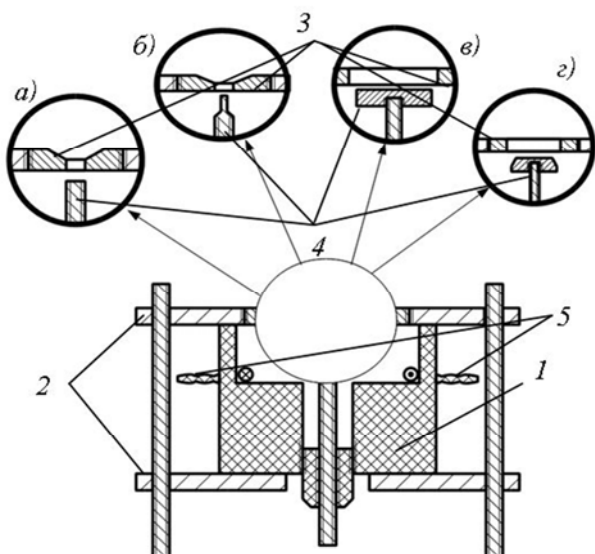


Рис. 1. Схематический чертеж экспериментальной установки.

Разнообразие геометрий вставок и насадок, их взаимное расположение друг относительно друга и различие подаваемых потоков воздуха, делало подобную систему весьма универсальной для генерации и исследования газоразрядной плазмы атмосферного давления.

Было исследовано четыре геометрии электродов (см. рис. 1). В первой (рис. 1. а)) – периферийным электродом была медная вставка, которая напоминала сопло, с диаметром малого сечения 4.8 мм, которое на высоте 3.8 мм от нижней поверхности вставки начинало расширяться до диаметра 16.4 мм, общая высота медной вставки 11 мм, центральным электродом служила металлическая шпилька диаметра 6 мм. Во второй геометрии, рис. 1. б) – периферийный электрод остался прежним, а центральный электрод имел диаметр 2.8 мм. В третьей геометрии, рис. 1. в) – периферийный электрод был из нержавеющей стали и имел цилиндрическое отверстие диаметром 25 мм, высота его была 10 мм; осевой электрод имел форму цилиндра диаметра 24 мм и высоты 10 мм, также выполнен из нержавеющей стали. В четвертой геометрии, рис. 1. г) – периферийный электрод остался прежним, а центральный электрод был выполнен в виде усеченного конуса с нижним диаметром 24.3 мм, который на высоте 5 мм от нижней поверхности начинал плавно переходить в усеченный конус с верхним диаметром 22.7 мм, общая высота электрода 10 мм.

Результаты и их обсуждение

В работе исследовалось влияние на ВАХ газоразрядного источника плазмы, величины потока воздуха продуваемого через разрядную

область и взаимного расположения электродов системы друг относительно друга.

Некоторые графики ВАХ полученные в ходе измерений, для трех геометрий (рис.1. б); в); г)), представлены ниже. В качестве изменяемых параметров при измерении ВАХ, были поток воздуха (G) через систему и глубина погружения (l) центрального электрода в периферийный электрод (расстояние (l) отсчитывалось от верхней поверхности периферийного электрода до верхней поверхности центрального электрода).

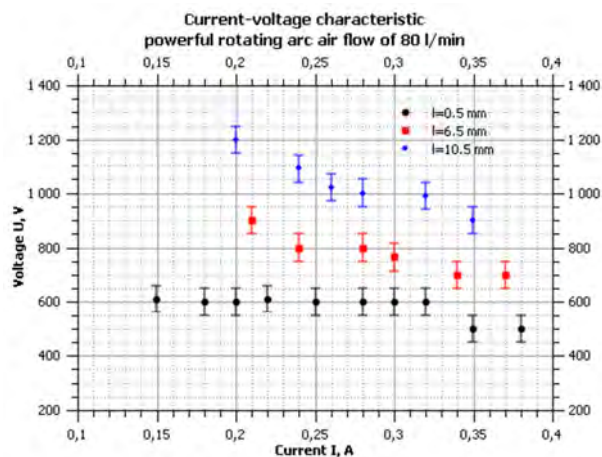


Рис. 2. ВАХ разряда для геометрии рис.1. б).

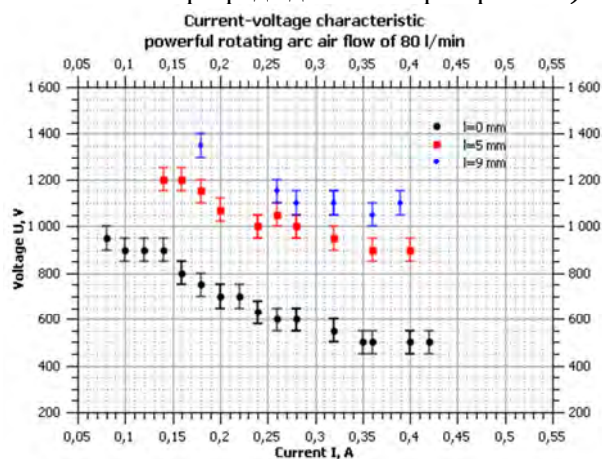


Рис. 3. ВАХ разряда для геометрии рис.1. в).

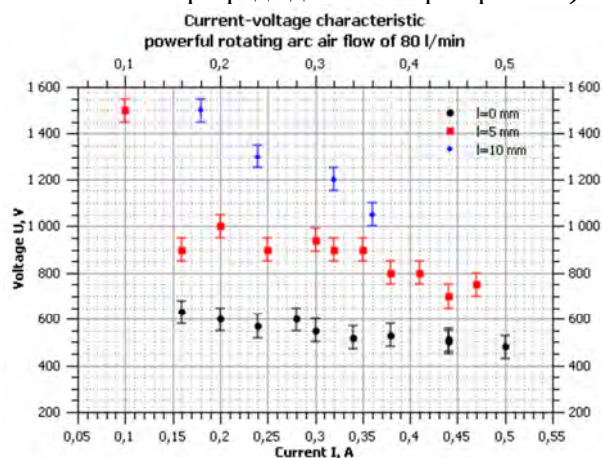


Рис. 4. ВАХ разряда для геометрии рис.1. г).

Аналогичные графики были получены и для других потоков воздуха через систему (50 л/мин и 30 л/мин).

Ниже представлены некоторые графики ВАХ, для геометрий изображенных на рис.1. б); в); г) (см. рис. 5-7), для различных потоков воздуха и одного взаимного расположения электродов.

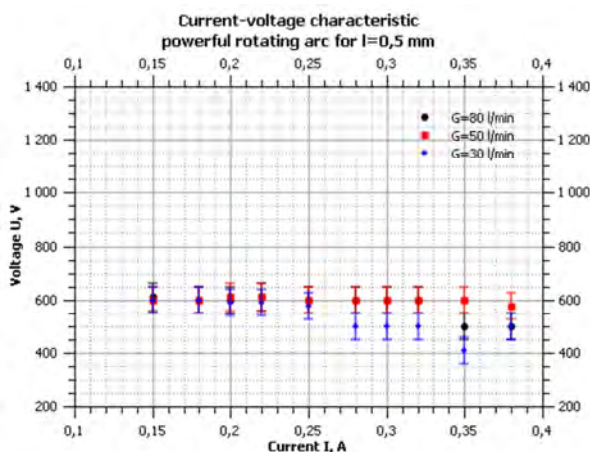


Рис. 5. ВАХ разряда для геометрии рис.1. б)

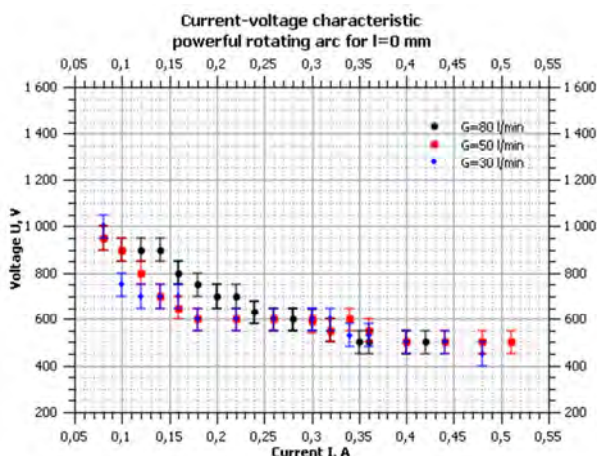


Рис. 6. ВАХ разряда для геометрии рис.1. в).

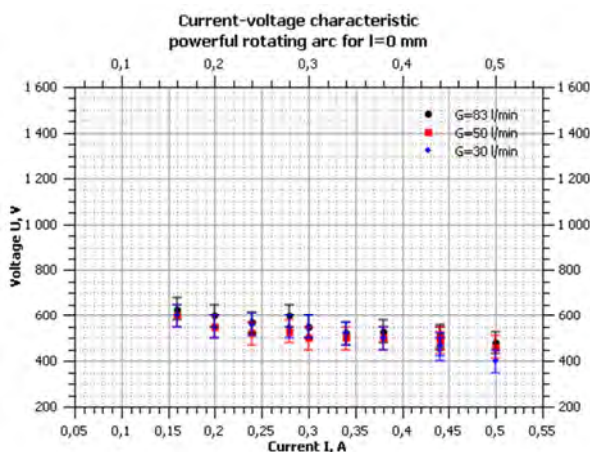


Рис. 7. ВАХ разряда для геометрии рис.1. г)

Из представленных ВАХ видно, что изменение потока воздуха слабо влияет на внешний вид вольтамперной характеристики (см. рис. 5-7) в пределах исследованного диапазона потоков воздуха. Однако изменение глубины погружения центрального электрода в периферийный электрод (l), значительно влияет на величину подъема ВАХ, а так же на ее внешний вид (см. рис. 2-4). Так при расположении центрального электрода заподлицо с верхней поверхностью вставки ($l=0$ mm), кривая ВАХ имеет небольшой угол наклона, но при увеличении l , угол наклона увеличивается, а сама ВАХ поднимается относительно оси тока (см. графики ВАХ), что свидетельствует о возрастании мощности вкладываемой в разряд. Поскольку ВАХ в этом случае является ниспадающей можно предположить, что данный разряд есть дуговым.

В этой работе представлена выборка вольтамперных характеристик разряда только для последних трех геометрий рис. 1, это сделано потому, что эти геометрии подобны между собой тем, что в них центральный электрод погружался в канал периферийного электрода. Однако стоит указать, что для геометрии рис. 1. а), зависимости ВАХ были подобными ВАХ для геометрий рис. 1.б); в); г), с тем лишь отличием, что имели более крутой наклон. Однако ВАХ этого разряда также слабо зависела от потока воздуха в пределах погрешности, но поднималась относительно оси тока при увеличении межэлектродного расстояния.

В ходе наблюдения за разрядом было выявлено, что при конфигурации, когда верхняя поверхность центрального электрода находится заподлицо с верхней поверхностью вставки во фланце ($l=0$ mm), поток воздуха таков, что разряд горит перпендикулярно поверхности фланца, как показано, например, на рис. 8-9. С другой стороны увеличение глубины погружения ($l=9$ mm) приводит к такому потоку воздуха через разряд, что он значительно вытягивается и расплывается по поверхности верхнего фланца (рис. 10-11).

Также геометрия самих электродов и поток продуваемого через разрядный промежуток воздуха в значительной степени влияла на внешний вид разряда (см. рис. 12-13). Для небольших потоков воздуха (<25 л/мин) разряд часто вытягивался в длинную яркосветящуюся дугу, практически со стационарной привязкой к электродам. Особенно четко это проявлялось при погружении центрального электрода в периферийный электрод (см. рис. 13.).



Рис. 8. Фото разряда для геометрии рис.1. в). Вид сбоку. Поток воздуха 80 л/мин. Ток $I=300$ мА, напряжение $U=600$ В. Глубина погружения центрального электрода $l=0$ мм.

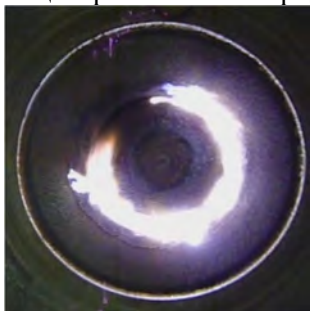


Рис. 9. Фото разряда для геометрии рис.1. в). Вид сверху. Поток воздуха $G=80$ л/мин. Ток $I=300$ мА, напряжение $U=600$ В. Глубина погружения центрального электрода $l=0$ мм.



Рис. 10. Фото разряда для геометрии рис.1. в). Вид сбоку. Поток воздуха $G=80$ л/мин. Ток $I=320$ мА, напряжение $U=1100$ В. Глубина погружения центрального электрода $l=9$ мм



Рис. 11. Фото разряда для геометрии рис.1. в). Вид сверху. Поток воздуха $G=80$ л/мин. Ток $I=320$ мА, напряжение $U=1100$ В. Глубина погружения центрального электрода $l=9$ мм



Рис. 12. Фото разряда для геометрии рис.1. з). Вид сверху. Порядок следования слева направо. Поток воздуха: $G=80$ л/мин, 50 л/мин, 30 л/мин соответственно. Ток $I=440$ мА. Глубина погружения центрального электрода $l=0$ мм.



Рис. 13. Фото разряда для геометрии рис.1. з). Вид сбоку и сверху. Порядок следования справа налево. Поток воздуха: $G=20$ л/мин, $I=470$ мА, глубина погружения центрального электрода $l=5$ мм.

Заключение

Рассмотренный в данной работе вращающийся скользящий разряд может быть эффективно использован для генерации квазистационарных цилиндрических потоков плазмы атмосферного давления большого сечения ($\geq \pi \cdot 10 \text{ см}^2$). Так, например, при режиме работы исследуемого плазменного источника с радиальным выносом плазмы, диаметр заполняемой разрядом области достигал 60 мм, при высоте подъема разряда над поверхностью фланца до 10 мм. В режиме работы с осевым выносом плазмы при малых поперечных потоках воздуха высота разряда могла достигать 50 мм.

Список литературы

1. Kalra C.S, Gutsol A.F, Fridman A.A. Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation. // IEEE Trans Plasma Sci, 2005. 33(1).
2. Czernichowski A. Conversion of waste Glycerol into Synthesis Gas//19th Int. Symp. on Plasma Chem. (ISPC-19), Bochum, Germany, July 26-31 (2009)]
3. Cormier J.M, Rusu I. Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors. // J Phys D Appl Phys, 2001. 34: 2798–803.
4. Cormier J.M, Rusu I, Khacef A. On the use of a magnetic blow out glidarc reactor for the syngas production by stem reforming. 16th International symposium on plasma chemistry, Taormina, 2003 .
5. Chernyak V. // Proc. 3rd Czech-Russian Seminar on Electrophysical and Thermophysical Processes in Low-temperature Plasma, Brno, 1999, Nov. 16-19, P.94-99.
6. O.A. Nedybaliuk, V.Ya. Chernyak, E.V. Martysh, T.E. Lisitchenko. System with plasma injector of hydrocarbons with high viscosity // Proc. of the VIII International Conference “Electronics and Applied Physics”, October 24-27, 2012, Kyiv, Ukraine, P. 148-149.

Вторичный разряд поддерживаемый микроразмерным плазменным факелом

Secondary discharge supported by micro-sized plasma torch

Соломенко О.В., Калустова Д.О., Черняк В.Я., Лендел В.В.*, Недыбалюк О.А.,
Юхименко В.В., Присяжневич И.В., Мартыш Е.В., Шаповал В.А.

Solomenko O.V., Kalustova D.O., Chernyak V.Ya., Nedybalyuk O.A., Lendiel V.V.,
Iukhymenko, V.V. Prysiazhnevych I.V., Martysh E.V., Shapoval V.O.*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Факультет радиофизики, электроники и компьютерных систем,*

03187 Киев, Просп. Глушкова, 4г

E-mail: chernyak_v@ukr.net

** Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Механико-математический факультет, 03187 Киев, Просп. Глушкова, 4е*

The current-voltage characteristics of atmospheric pressure microdischarge jet and the secondary discharge, which supported by this microdischarge jet were investigated. Measurements were carried out for two different values of the hole from which microdischarge jet was blow out. The results for these two holes were compared. Excitation vibrational temperature (T_v^*) and excitation rotational temperature (T_r^*) were determined for molecular bands N_2 (C-B) and OH (A-X).

Введение

Плазма атмосферного давления имеет широкий спектр применений в индустрии начиная от электроники до медицины. Многообещающей задачей сегодня является получение наноматериалов без использования громоздких дорогостоящих установок. Данную задачу можно решить, используя неравновесную плазму атмосферного давления, которую можно получать с помощью разных видов разрядов таких, как барьерный разряд [1], коронный разряд [2] и т.п. Но среди существующих типов разрядов наибольший интерес вызвал микроразряд, поскольку он является генератором неравновесной плазмы, подобной плазме тлеющего разряда низкого давления [3] имеет малые размеры и не нуждается в больших мощностях. Также, в отличие от коронного разряда, в данном разряде газовый поток может быть непосредственно задействованным в самом разряде (через трубчатый электрод), что способствует синтезу и обработке наноматериалов [4,5]. Кроме того, разные газовые составы могут быть использованы для генерации микроплазменных факелов. Практически не исследованными являются вторичные разряды, поддерживаемые плазмой микроразрядов. Вторичные разряды, как известно [6], дают возможность создавать скачки потенциала вблизи электрода вторичного

разряда, что может привести расширению возможностей ряда приложений микроразрядной плазмы.

Данная работа посвящена исследованию электрических свойств микроразряда постоянного тока в вихревом потоке воздуха, генерирующим плазменный поток радиусом ~ 1 мм в воздухе атмосферного давления, где отсутствует электрическое поле или специально создается постоянное электрическое поле. Последний случай соответствует вторичному микроразряду, поддерживаемому микроразрядным плазменным потоком.

Описание экспериментальной установки

Электрическая схема экспериментальной установки, на которой проводились исследования микроразрядного факела, изображена на Рис.1. Генератор микроразрядного факела представлял собой аксиально-симметричную систему. Медные (Cu) электроды (внутренний цилиндрический электрод с диаметром 6 мм и внешний плоский электрод с толщиной 1 мм) находились на расстоянии 1 мм друг от друга. Цилиндрический электрод имел конусное окончание высотой 8 мм с радиусом кривизны (при ширине 5?) $\sim 0,5$ мм. Конструкцией предусмотрено водяное охлаждение обоих электродов. В качестве рабочего газа использовался воздух, который

подавался тангенциально к боковой поверхности устройства.

Результаты и их обсуждение

В данном исследовании измерения ВАХ микроразряда проводились для разных потоков воздуха ($G = 1 \div 3$ л / мин) и для разных диаметров выходного отверстия $d_1 = 0,5$ мм или $d_2 = 1,7$ мм, из которого выдувался микроразмерный факел. При данном исследовании внешний электрод конструкции

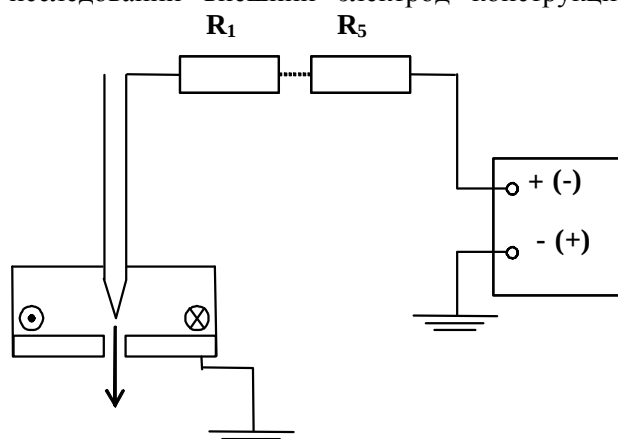


Рис.1. Электрическая схема генерации микроразрядного факела.

был заземлен. Стоит отметить, что с увеличением диаметра выходного отверстия микроплазменный факел стал короче и приобрел форму, подобную вращательному скользящему разряду. На Рис.2 представлены результаты измеренных вольт-амперных характеристик (ВАХ) при отрицательной полярности плоского электрода.

Как видно из представленных графиков на Рис.2, для меньшего выходного отверстия ВАХ характеризуется немонотонной зависимостью и наличием резкого провала, а для большего выходного отверстия ВАХ имеет монотонно спадающий характер, подобный дуговому разряду. Также видно, что при увеличении потока воздуха в системе с $d_1 = 0,5$ мм ВАХ имеет немонотонный вид, напоминающий переход от темного таусендовского разряда к тлеющему разряду.

При генерации вторичного микроразряда (ВМР), который поддерживался микроразмерным плазменным потоком, третьим электродом выступала никелевая пластина диаметром 10 мм и толщиной 0,1 мм. Измерения проводились для различных расстояний между никелевым электродом и поверхностью внешнего электрода самостоятельного микроразряда.

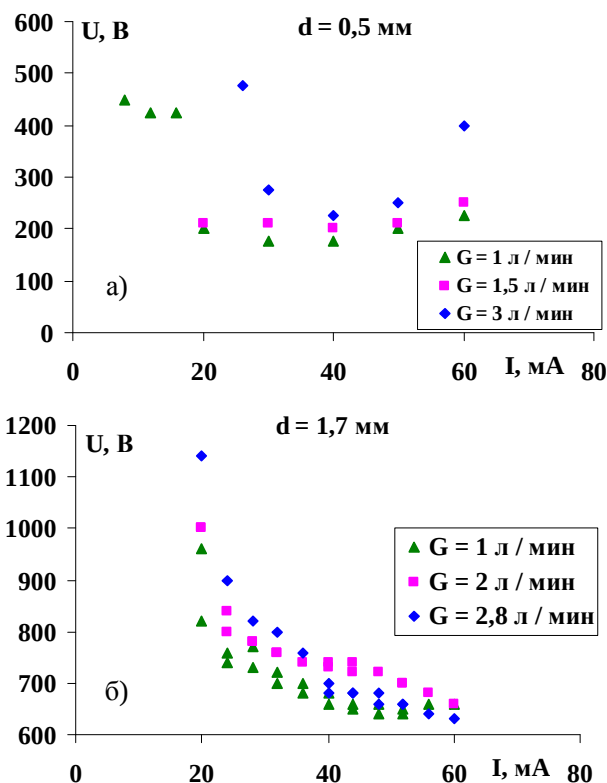


Рис.2. ВАХ микроразрядного факела для разных потоков воздуха с разными значениями выходного отверстия: а) $d_1 = 0,5$ мм; б) $d_2 = 1,7$ мм, при отрицательной полярности внешнего электрода.

Параметры схемы самостоятельного микроразряда (СМР) оставались неизменными. Измерения проводились при потоке воздуха $G = 2$ л / мин. Результаты измерения ВАХ ВМР для $d_2 = 1,7$ мм представлены на Рис.3.

ВАХ ВМР имеют линейный характер при малых токах и область отсечки тока. Направление тока ВМР и тока на цилиндрическом электроде СМР совпадают, т.е ВМР оттягивает часть тока СМР.

Измерение эмиссионного излучения плазменного факела плазмы ВМР проводилось перпендикулярно оси плазменного факела на расстоянии $2 \div 3$ мм от поверхности плоского электрода СМР. Расстояние от плазменного факела ко входу кварцевого оптического световода составляло ~ 14 мм. Измерение спектра также проводилось при расстоянии никелевого плоского электрода ВМР от поверхности внешнего плоского электрода 2,5 мм. Эмиссионные спектры регистрировались спектральным прибором Solar ТП с регистрацией излучения CCD линейкой в оптическом диапазоне 200-1100 нм с разрешением $\sim 0,2$ нм. Эмиссионный спектр микроплазмы показал присутствие полос N_2 (С - В) и ОН (А - Х).

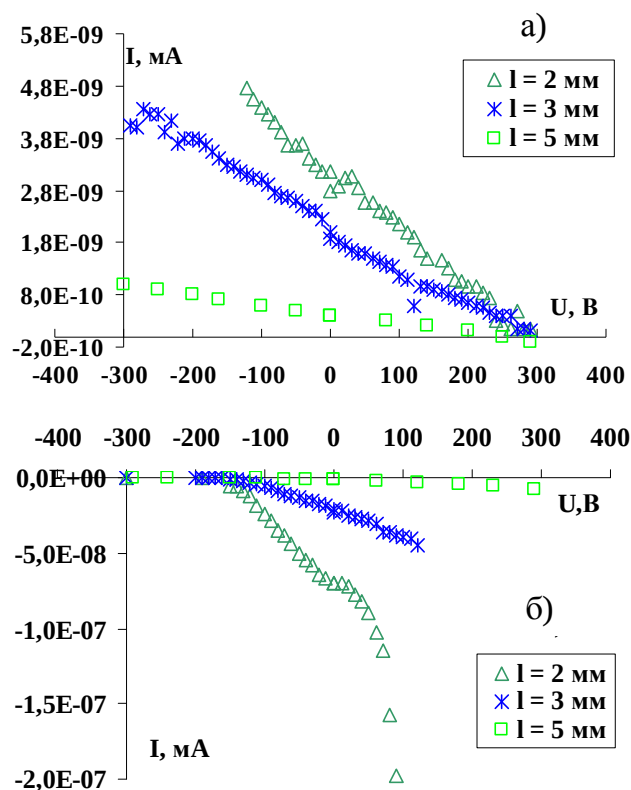


Рис.3. ВАХ вторичного микроразряда для разных расстояний между третьим (Ni) электродом и поверхностью внешнего электрода при $d_2 = 1,7$ мм, $I = 30$ мА: а) внешний электрод - катод СМР; б) внешний электрод - анод СМР.

На Рис.4 представлены экспериментальные эмиссионные спектры микроплазменного факела при $E = 0$ (без электрода вторичного микроразряда) и $E \neq 0$ (вторичный разряд). Как видно из рисунка, существенного отличия между измеренными экспериментальными спектрами нет.

Определение температур заселения возбужденных колебательных уровней (T_v^*) и возбужденных вращательных уровней (T_r^*) проводилось методом сопоставления экспериментальных спектров с симулированными в программном коде Specair. Для полосы N_2 (C - B) в случае $d_2 = 1,7$ мм определено $T_v^* = 5000 \pm 1000$ К, $T_r^* = 3000 \pm 1000$ К (Рис.5).

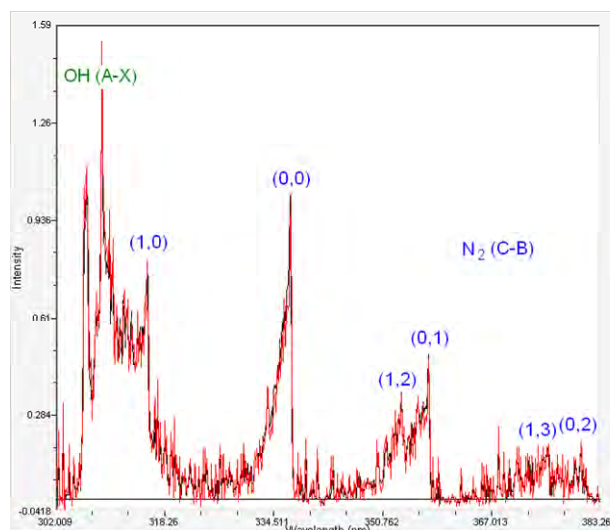


Рис.4 Нормированные эмиссионные спектры микроплазменного факела без использования третьего электрода (черный цвет и с использованием третьего электрода (красный цвет экспериментального спектра).

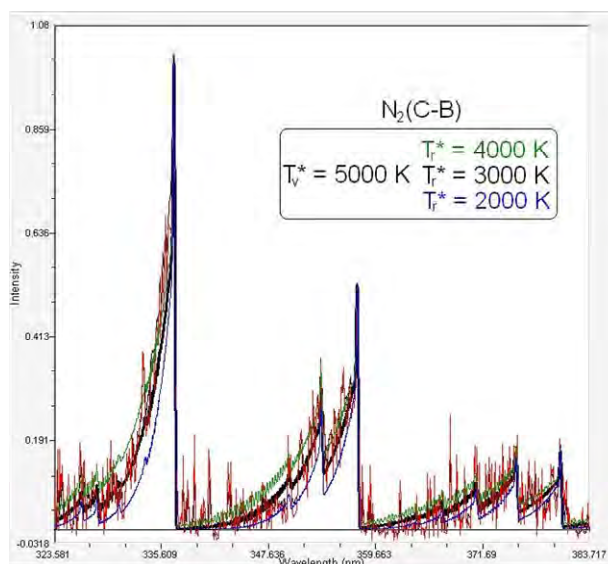


Рис.5 Сопоставление экспериментального эмиссионного спектра (красный) с симулированными для молекулы N_2 (C - B): $T_v^* = 5000$ К, $T_r^* = 3000 \pm 1000$ К).

Как видно из представленных эмиссионных спектров, для молекулы OH (A - X) можно определить T_r^* в диапазоне $\lambda = 316 \div 320$ нм, где отсутствует переналожение полос OH с N_2 . Таким же способом как для N_2 (C - B) были определены температуры для OH (A - X), которые соответствуют температурам азота.

Заключение

Таким образом, было показано, что:

- диаметр отверстия, через который выдувается микроплазменный факел, существенно влияет на форму плазменного факела и на тип самостоятельного микроразряда;

- особенностью ВАХ вторичного микроразряда является однонаправленность тока, с направлением соответствующим направлению тока на внутренний электрод самостоятельного микроразряда;

- эмиссионные спектры плазмы микроразрядного факела и вторичного микроразряда при $E = 0$ (без электрода вторичного микроразряда) и $E \neq 0$ (вторичный разряд) практически идентичны.

- температуры заселения возбужденных колебательных уровней и возбужденных вращательных уровней, определённые по полосам N_2 (C - B) и OH (A - X) при диаметре отверстия $d_2 = 1,7$ мм совпадают.

Список литературы

1. Lanbo DI, Xiuling ZHANG, Zhijian XU // Plasma Science and Technology Vol.16, No.1, Jan. 2014 pp. 41-44
2. Abolmasov S N, Kroely L, P Roca i Cabarrocas // Plasma Sources Sci. Technol. Vol.18 Nov. 2009.
3. Becker K.H., Kogelschatz U., Scoenbach K.H., Barker R.J. Non-Equilibrium Air Plasma at Atmospheric Pressure / Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2005
4. Sankaran R.M., Holunga D., Flagan R.C., Giapis K.P. // NANO LETTERS Vol.5, No. 3 2005 pp.537-541
5. Chiang Wei-Hung, Sankaran R.M. // Applied Physics Letters Vol 91, 2007
6. Prysiashnevych I.V., Chernyak V.Ya., Safonov E.K. Optical and probe diagnostics of plasma-liquid systems with secondary discharge // Problems of Atomic Science and Technology. 2007.-№ 1. Series: Plasma Physics (13), P. 212-215.

Study of Helium Cryoplasma by Electro-Physical and Spectroscopic Methods

Tarchouna H.G., Bonifaci N., Aitken F., Shakhatov* V.A., Atrazhev** V.M.,
Eloranta*** J., Jomni**** F.

University Grenoble Alpes, G2Elab, F 38000 Grenoble, France,

E-mail: nelly.bonifaci@g2elab.grenoble-inp.fr

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Leninsky prospect 29, Moscow,
119991, Russia, E-mail: shakhatov@ips.ac.ru

** Joint Institute for High Temperatures RAS, Moscow, Russia

*** Department of Chemistry and Biochemistry, California State University, Northridge, USA

**** LabMOP, Campus Universitaire – El Manar, 2092, Tunis, Tunisia

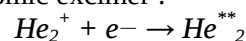
The properties of corona discharge were study by electro-physical and spectral methods in the supercritical phase at 6 K , 11 K 150 K and 300 K as well as in normal liquid helium at 4.2 K within the pressure range of 0.1-10 MPa. The electro-physical investigations (measurement of corona current as a function of the applied voltage) gave information about the mobility of charged particles in the medium. The measured current-voltage characteristics allow for the calculation of the charged particle mobilities (i.e., electrons for negative corona and positive ions for positive corona). The observed charge mobilities decrease as a function of external pressure in both supercritical and liquid phases of helium. The light emitted from the ionization zone was analyzed and assigned to atomic and molecular lines. Spectral composition of the corona discharge strongly depends on temperature. The rotational distribution functions, determined from the distributions of transition intensities of the He_2 ($c^3\Sigma_g^+ - d^3\Sigma_u^+$) are differ from the Boltzmann distributions.

Introduction

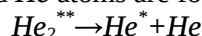
Corona discharge is a simple method for injecting electrons in a dense cryogenic media such as the liquid helium. The discharge can be realized near a micron radius point electrode subject to a few kV potential. The light emission process in the discharge zone is believed to be initiated by electron avalanches in the strong field region leading to subsequent impact ionization of helium atom. The He^+ ions produced in the discharge interact rapidly with the surrounding atoms leading to the formation of He_2^+ dimer:



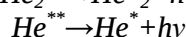
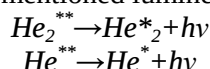
and the charge recombination event leads to the formation of diatomic excimer :



Eventually, neutral excimers and, after further dissociation, excited He atoms are formed.



These excited He^* atoms and He_2^* excimers are the origin of the above mentioned luminescence.



The visible luminescence stems from the transitions between the electronically excited states of the above mentioned excited species whereas the VUV radiation involves termination directly to the electronic singlet ground state. Radiative transitions between electronically excited states in condensed matter systems have usually very low intensities due to the presence of fast electric dipole allowed relaxation channels. However, in helium such transition are either spin forbidden or have otherwise very low transition probability moments resulting in a rich emission spectrum within the atomic and diatomic excited states [1]. The spectroscopic observables are sensitive to the immediate surroundings of the emitting species, which makes emission spectroscopy a powerful tool for characterizing the cold nonequilibrium plasma as a function of pressure and temperature.

In this work, we have studied the current-voltage characteristics, spectral composition, and rotationally resolved molecular bands in corona discharge by using of the electro-physical and spectroscopic techniques.

Experimental set-up

The experimental set up consists of a helium cryostat, which allows measurements from the room temperature down to 4.2 K. A 50 Ohm coaxial beryllium copper cell equipped with a sapphire window was attached to the cryostat cold head, which allowed measurements up to 10 MPa.

The cell was first evacuated using a turbo molecular pump down to 10^{-4} Pa and then filled with ultra pure helium (N60 l'Air Liquide), which has an impurity concentration of less than 0.1 ppm of O_2 . Prior entering the cell, helium gas was passed through a series of L- N_2 immersed traps, which were filled with a mixture of molecular sieves (3–10 Å) and activated charcoal (activation under vacuum for 3 days at 350 °C).

The point electrode placed inside the cell was made of electrolytically-etched 1 mm diam. tungsten wire. Etching reduced the tip diameter to 0.45–2.5 micron, which was determined by electron microscope. The grounded plane electrode was made of copper and located 8 mm from the point electrode. All electrodes were carefully insulated with Macor ceramic.

The point electrode was either negatively or positively polarized by a stabilized high voltage DC power supply (Spellman RHSR/20PN60). The positive and negative corona discharges were driven by a positive or negative point electrode polarity, respectively. The current-voltage characteristics were measured by using a Tektronix TDS540 oscilloscope and a Keithley 610C Ampere meter.

The corona discharge in this geometry is axially symmetric and it appears as luminous spherical region (ionization region) localized near the point electrode against the dark background. The light originating from the ionization zone was collected by a quartz lens, focusing it onto the entrance slit of the spectrograph (Acton Research Corporation 300i equipped with gratings of 150 g/mm, 1200 g/mm blazed at 750 nm and of 1200 g/mm blazed at 300 nm). The measured intensity of the radiation was averaged over the observed line and the exposure time. A liquid N_2 cooled 2D-CCDTKB-UV/AR detector was placed directly at the exit plane of the spectrograph. The noise level of the CCD detector is determined only by the read-out noise as the dark current of the camera is less than 1 e/pixel/h at 153 K.

The wavelength and intensity response of the detection system was calibrated by using a low pressure Helium (Lot Oriel SS.SPEC.He.10.0) and tungsten ribbon lamps. Line broadening due to the instrument response (1200g/mm grating) was estimated from the helium lines of the lamp as $\Delta\lambda_{\text{ins}} = 0.12$ nm.

Results and discussion

The negative corona current has been measured at different temperatures and pressures in the space-charge-limited regime. In this regime, the corona current I is quadratic with respect to the applied voltage V , i.e. plotting $I^{1/2}$ vs. V is linear with a slope proportional to the charge mobility μ (electrons for negative and positive ions for positive corona). This behavior was observed for negative corona in liquid helium (= 4.2 K) and supercritical helium (< 5.2 K).

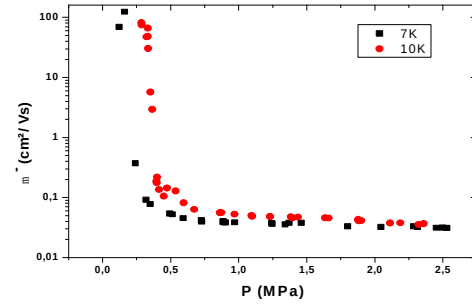
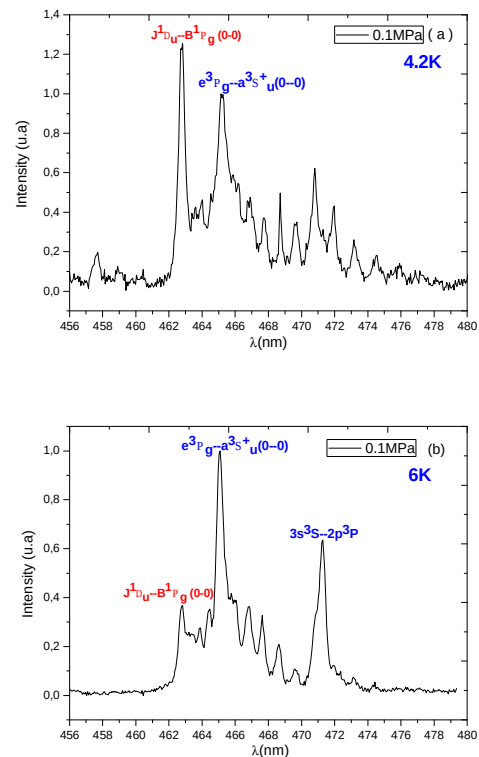


Fig 1. Electron mobility in supercritical helium as a function of pressure

The extracted electron mobilities are shown in Fig. 1. The determined charge mobility for the electron in normal liquid helium at 4.2 K is very low, 0.02 cm²/Vs as compared with positive ions 0.053 cm²/Vs [2]. This means that both electrons and positive ions have large effective masses in dense helium environments. On the contrary, in the gas phase electrons have much higher (kinetic) mobility as demonstrated in Fig. 1.



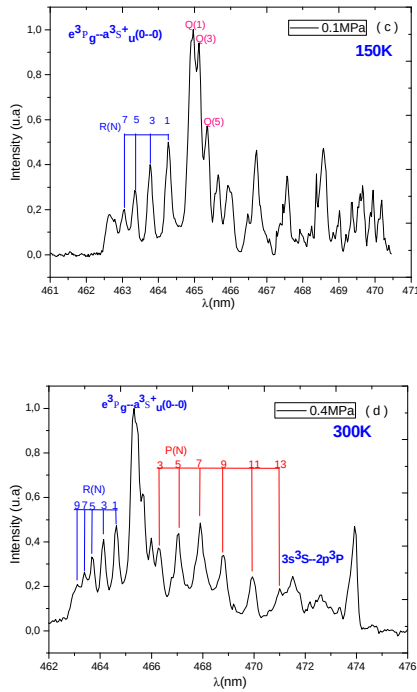


Fig. 2. Bands of the triplet $e^3\Pi_g-a^3\Sigma_u^+$ and singlet $J^1\Delta_u-B^1\Pi_g$ transitions.

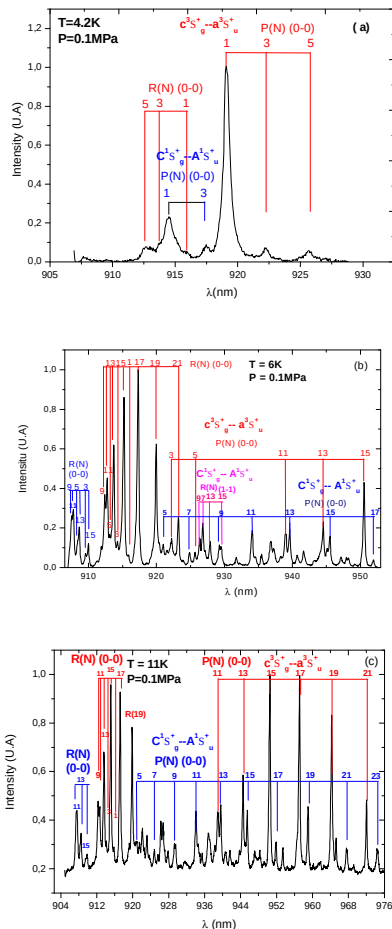


Fig 3. Position of the rotational lines for (0-0) and (1-1) bands of the triplet $c^3\Sigma_g^+-a^3\Sigma_u^+$ and singlet $C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+$ transitions.

At the atomic level, this behavior can be rationalized through the repulsive interaction occurring between electrons and helium atoms and the formation of a positively charged helium clusters where additional ground state helium atoms may also bind by the charge - charge induced polarization interaction. In the gas phase, the electrons are quasi free and their mobility is determined by electron-helium scattering events whereas in the liquid phase, electrons localize in large bubbles (radius R approx. 20 Å) [3] and the mobility is then determined by the Stokes' law. On the other hand, positive ions form charged helium clusters in both low temperature gas and liquid, and therefore the mobility is expected to depend much less on the surrounding helium density. The transition from the localized electron bubble state (low mobility) to the quasi free electron in gaseous helium is clearly observed between 0.1 – 0.5 MPa as shown in Fig. 1.

The measured radiation spectra of the corona discharge are shown in Figs. 2 and 3 at different temperatures. Spectral composition of the corona discharge strongly depends on temperature. Intensities have not been corrected for the spectral response of the detection system. Most of the observed bands could be assigned through a comparison with the room - temperature gas phase spectra of Ginter [4, 5].

Spectral line of atomic helium $He(3s^3S-2p^3P)$, bands of molecular helium $He_2(e^3\Pi_g-a^3\Sigma_u^+)$ and $J^1\Delta_u-B^1\Pi_g$ are observed in the wavelength range 456-480 nm (Fig. 2). Figure 4 illustrates the energy level diagram

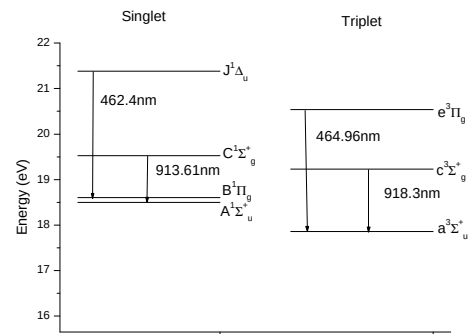


Fig 4. The energy level diagram of molecular helium.

Important effect of temperature at 0.1 MPa can be seen of the triplet $e^3\Pi_g-a^3\Sigma_u^+$ molecular band transitions. For the lower temperature 4.2 and 6 K this band present singlet band, but with increasing temperature the triplet transition are clear, different R or Q - branches are observed. Also band of the $He_2(J^1\Delta_u-B^1\Pi_g)$ appears at 4.2 at 6 K disappears at 150 and 300 K. This effect can be caused by the type of molecular interaction. Intense rotationally resolved bands of $He_2(C^1\Sigma_g^+-A^1\Sigma_u^+)$ and $c^3\Sigma_g^+-$

$a^3\Sigma^+_u$) that belong to $\Delta v=0$ vibrational transitions can be clearly identified between 900 and 970 nm (Fig. 3). The panels (a) and (b) of Fig. 3 show a magnification of the selected regions belonging to the general overview spectrum of panel (c). The singlet and triplet state He_2^* potentials corresponding to the $C-A$ and $c-a$ transitions are very similar to each other and therefore the bands overlap complicating the spectral analysis [5, 6]. The intensity of the triplet transition $c^3\Sigma^+_g-a^3\Sigma^+_u$ is well higher than that of the corresponding singlet transition $C^1\Sigma^+_g-A^1\Sigma^+_u$. Fig. 3 (a)-(c) shows the line intensities and positions belonging to the rotational bands in both singlet and triplet manifolds as function of temperature. A considerable number of the rotational lines, which are attributed to the upper radiative triplet $c^3\Sigma^+_g$ and singlet $C^1\Sigma^+_g$ excited states, are observed in the spectra at 6 K and 11 K. Note that the similar saturation of the spectra in the investigated range by the rotational lines of the strong intensities was also found in study of helium nanodroplets and recombination in low temperature helium gas [7, 8]. The models usually presented to explain the origin of the highly rotationally excited states in the gas all involve ion-electron recombination, e.g., of He_3^+ [9].

This enables one to use the method of amplitudes (Boltzmann's plot technique) and reliably determine the rotational distribution function of helium molecules in the singlet and triplet excited states. The experimentally obtained spectrum is used to determine the dependence of $\ln[I_{k'k''}/(v_{k'k''}^4 S_{k'k''})]$ on the values of $E_{k'}$ (here, $I_{k'k''}$ is line intensity, $v_{k'k''}$ is the frequency of the radiation, $S_{k'k''}$ is the appropriate Hönl-London factor, $E_{k'}$ is the energy for the upper vibrational level, k' and k'' are the rotational quantum numbers of the upper and low levels, respectively).

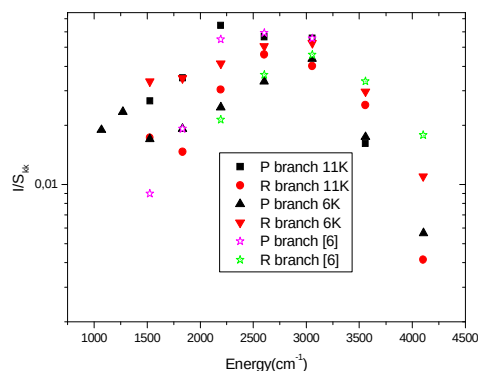


Fig. 5. Values of $\ln[I_{k'k''}/(v_{k'k''}^4 S_{k'k''})]$ against $E_{k'}$ plot of the intensities in the P and R branches of the triplet $c^3\Sigma^+_g-a^3\Sigma^+_u$ transition.

The recovered rotational distribution functions are given in Fig. 5. The functions are differed from the Boltzmann distributions.

Conclusion

In this work, we studied the properties of corona by using electro-physical and spectral methods in the supercritical phase at 6 K and 11 K as well as in normal liquid helium at 4.2 K within the pressure range of 0.1-10 MPa. It is established that: charge mobilities (for electrons and positive ions) decrease as a function of external pressure in both supercritical and liquid phases of helium; charge mobility for the electron in normal liquid helium at 4.2 K is very low, as compared with positive ions; the spectral composition of the corona discharge strongly depends on temperature; the rotational distribution functions, determined from the distributions of transition intensities of the He_2 ($c^3\Sigma^+_g-a^3\Sigma^+_u$) are differ from the Boltzmann distributions.

Further experiments and calculations are required to better understand the origin of the appearance and disappearance of the variation of their intensity.

Acknowledgment

V.A.S. and V.M.A. thank the Russian Foundation of Basic Researches for support of their work, grant 12 - 08 - 91052. Financial support to J.E. from the National Science Foundation grants CHE-1262306 and DMR-1205734 are also acknowledged.

Bibliography

- Li Z., Bonifaci N., Aitken F., Denat A., Von Haefen K., Atrazhev V.M., Shakhmatov V.A. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2009**. Vol. 47, p. 22821
- Li Z., Bonifaci N., Denat A., Atrazhev V.M. // *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2006**. Vol. 13, p 624
- Fetter A.L. in "The Physics of liquid and solid Helium" Benneman K.H. and Ketterson J.B., Eds Wiley NY, 1976.
- Brown C., Ginter M. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1971**. Vol. 5, p. 302
- Ginter M. L. // *J. Chem. Phys.* **1965**. Vol. 42, p 561
- Kafanov S.G., Parshin A.Ya., Todoshchenko I.A. // *JETP* **2000**. Vol. 91, p 991.
- Yurgenson S., Hu C.C., Kim C., Northby J. A., // *Eur Phys. J. D.*, **1999**. Vol. 9, p.153.
- Callear A. B., Hedges R. E. M. // *Nature*, **1967**. Vol. 215, p 1267.
- Tokaryk D. W., Brooks R. L., Hunt J. L. // *Phys. Rev. A*, **1993**. Vol. 48, p 364.

Ионизационно-полевая неустойчивость в высокочастотном разряде низкого давления

Ionization Instability in Radio Frequency Low-Pressure Discharge

Двинин С.А., Довженко В.А.*, Синкевич О.А.**

Dvinin S.A., Dovzhenko V.A., Sinkevich O.A.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет, 199991 Москва, Ленинские горы
1-2, e-mail: s_dvinin@mail.ru*

**Институт Физики Атмосферы им. А.М.Обухова РАН, 119017 Москва, Пыжевский пер. 3.*

***Национальный Исследовательский Университет Московский Энергетический
Институт, 111250, Москва, Красноказарменная ул. 14. e-mail:
oleg.sinkevich@itf.mpei.ac.ru*

Ionization instability of the discharge, supported by a plane wave in the infinite and finite cylindrical discharge tubes is considered. At low pressure the instability leads to excitation of the surface wave, when the resonance condition is satisfied. The amplitude of surface wave can exceed the field of the plane wave, causing the discharge existence at lower field strengths, and plasma inhomogeneity. The similar effects can take place in large size plasma etching reactors.

Введение

Впервые развитие ионизационной неустойчивости, связанное с положительной обратной связью по полю, было описано в работе Кима и Гильденбурга [1], в которой показано, что для электромагнитной волны с частотой выше Ленгмюровской $\omega > \omega_{pe}$ существует три типа неустойчивостей – крупномасштабная ((а) рост плотности во всем пространстве), стратификация вдоль направления вектора электрического поля (б) и неустойчивость обратной волны (в). Периодические неоднородности в неравновесных ВЧ- и СВЧ-разрядах наблюдаются в различных электродинамических системах [2 – 8]. Однако полного объяснения они до сих пор не получили. В первых работах предполагалось, что эти неустойчивости аналогичны стратам в разрядах постоянного тока [9, 10], ток проводимости много больше тока смещения, поэтому обратная связь через поле отрицательна, а возникновение неустойчивости связано с особенностями кинетики.

Целью данной работы является построение усовершенствованной теории разряда в волноводе, позволяющей учесть указанные выше два эффекта (сохранение полного тока в отсутствие неустойчивости и возбуждение поверхностных волн).

При исследовании СВЧ разряда в волноводе

72×34 мм на частоте 3.2 ГГц в плазменном столбе в трубках диаметром от 12 до 20 мм, помещенных в прямоугольный волновод в его центральном сечении параллельно узкой стенке (Рис. 1) была обнаружена немонотонная зависимость минимальной мощности

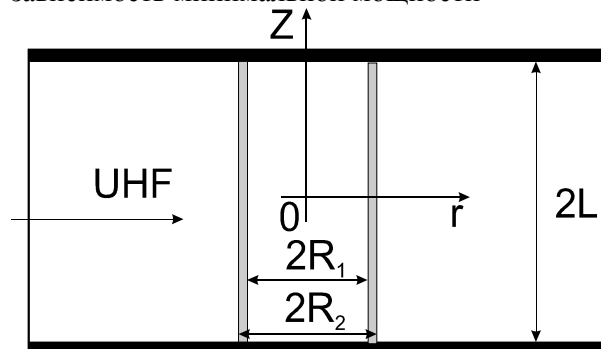


Рис. 1. Геометрия разряда. Плазма находится в разрядной трубке, помещенной в прямоугольный волновод. СВЧ волна падает слева

поддержания разряда от давления. (Рис. 2). Расчеты, выполненные в предположении однородности плазменного столба, показали, что при низком давлении нейтрального газа, разряд существует при гораздо меньших напряженностях поля в СВЧ волне, чем это следует из модели однородной плазмы (Рис. 2). Точки – эксперимент в трубке диаметром 12 мм точки, обозначенные квадратами – эксперимент в трубках диаметром 20 мм в ксеноне.

Изучение структуры плазменного столба

показало, что в области низких давлений (0.5 – 1 Тор и менее на рис. 1) нарушается однородность плазменного столба (Рис. 3), на зависимости плотности плазмы от подводимой СВЧ мощности наблюдается гистерезис (рис. 4). Фотографии 3А, Б соответствуют верхней кривой на рис. 4, а остальные – нижней.

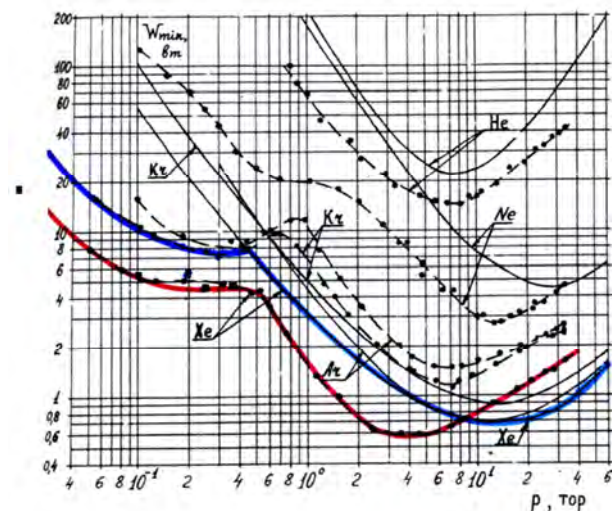


Рис. 2. Зависимость минимальной мощности поддержания разряда $W_{\min}$ от давления газа в гелии, неоне, аргоне, криптоне и ксеноне.

сплошные кривые – расчет в модели однородного столба (12 мм), Жирные кривые – расчет в модели ионизационной неустойчивости.

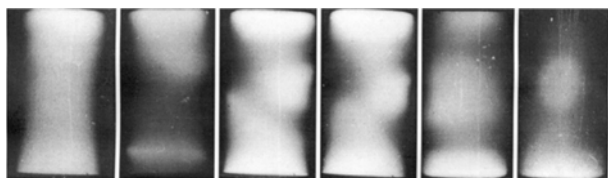


Рис. 3. Структуры разряда в волноводе связанные с ионизационно-полевой неустойчивостью. Давление ксенона 0,1 Тор. А)- 140 Вт, Б) - 9 Вт, В) - 17 Вт, Г) - 9 Вт, Д) - 6,5 Вт, Е) - 5.5 Вт; А).

С физической точки зрения данный эффект связан с тем, что периодические возмущения плотности электронов в плазме приводят к трансформации волны H_{10} в поверхностную волну. Если длина возмущения близка к длине поверхностной волны при данной плотности электронов, то амплитуда поверхностной волны может быть существенно больше, амплитуды волны H_{10} . При выполнении определенных фазовых соотношений поля поверхностной волны и волны H_{10} будут синфазны в области пространства, где возмущения плотности электронов положительны и противофазны в обратном случае. В этом случае обратная связь по электромагнитному полю оказывается положительной и возмущения плотности

электронов возрастают во времени. На рис. 4 приведены дисперсионные кривые поверхностных мод для $m=0$ и $m=1$, f на рис. 5 – измеренные зависимости плотности электронов в плазме как функции подводимой мощности.

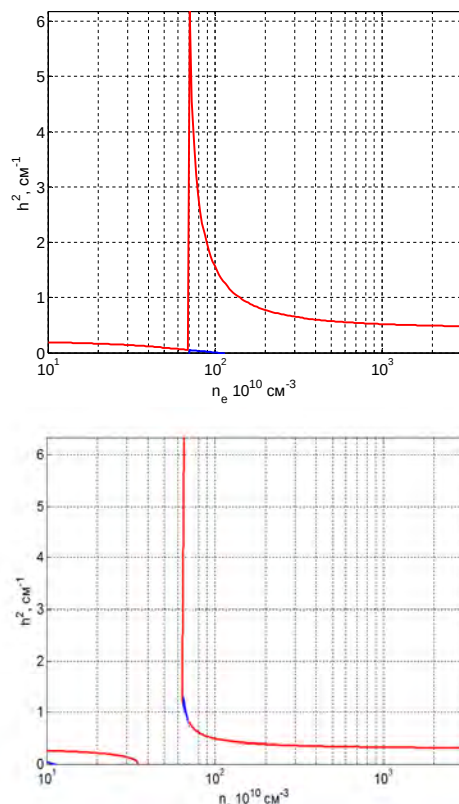


Рис. 4. Дисперсионные кривые поверхностных волн для $m=0$ (сверху) и $m=1$. Частота 3 ГГц, радиус плазмы – 1 см, радиус стеклянной трубки – 1.2. см

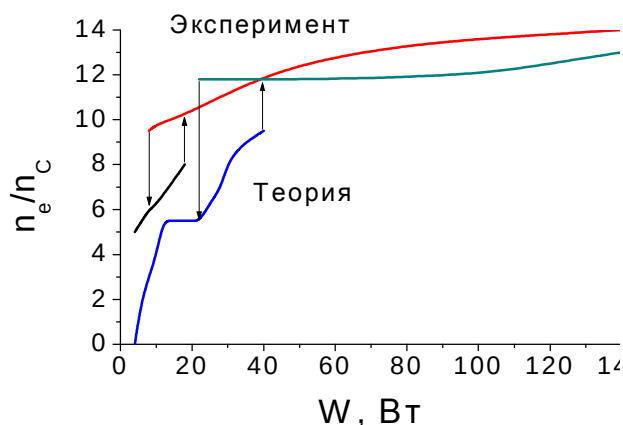


Рис. 5. Зависимость плотности электронов n_e/n_c в плазме разряда от подводимой мощности при различных давлениях нейтрального газа (1 - эксперимент, 2 - теория). Ксенон, а – $P=3$ Тор, б – $P=0,1$ Тор. I и II – кривые, соответствующие различным формам существования разряда.

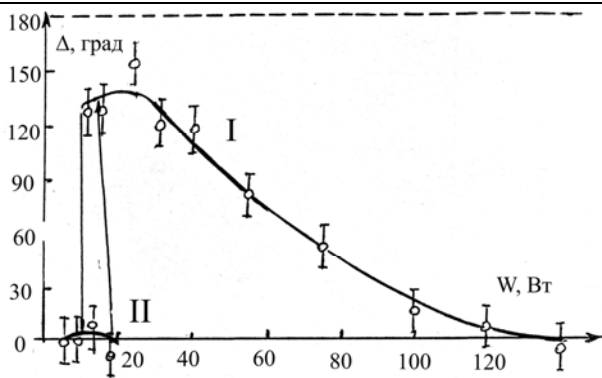


Рис. 6. Зависимость фазового сдвига Δ между сигналами с СВЧ зондов 2 и 3 от падающей мощности (ксенон, $P = 0.1$ Тор, I соответствует кривой I на рис 2б, II – кривой II).

Из сравнения следует, что формирование структур происходит в области, в которой возможно распространение поверхностных волн. Прямые измерения фазы волны у торцов разрядной трубки показали, что в состоянии I существует сдвиг фаз между напряженностями поля, что свидетельствует, что амплитуда антисимметричной составляющей поля больше, чем амплитуда симметричной. Эти измерения подтверждают возбуждение поверхностной волны, так как согласно расчетам поверхностная волна имеет длину 6.8 см именно при измеренных плотностях плазмы.

Неустойчивость в трубке конечной длины

Для объяснения полученных результатов была построена математическая модель явления, основанная на совместном решении уравнений баланса электронов, их энергии и уравнений Максвелла. В модели предполагалось, что гармонические возмущения плотности электронов $dn = dn_1(t)\cos(kz)$ приводят к появлению тока с тем же периодом, который возбуждает поверхностную волну. При определенных условиях поле возбуждаемой волны будет синфазно с полем волны H_{10} , поддерживающей плазму в областях пространстве, где возмущения плотности электронов больше нуля, т.е. обратная связь будет положительной. В этом случае возмущения плотности будут нарастать, так же как и энергия исходной волны, передаваемая поверхностной волне. При этом разряд будет существовать при подводимых к разряду мощностях меньших, чем в отсутствие неустойчивости. Часть энергии, необходимой для выполнения интегрального баланса частиц, подводится не непосредственно от падающей волны, а через трансформацию в поверхностную

волну, объясняя поведение кривых на рис. 2. Решение уравнений баланса электронной плотности, энергии и уравнений Максвелла приводит к соотношениям для средней плотности электронов и амплитуды возмущений

$$\frac{dn_0}{dt} = \left(n_i \left(T_{e0} \left(\langle E_0 E_0^* \rangle + \frac{1}{2} \langle E_s E_s^* \rangle \right) \right) - \frac{D_a}{\Lambda^2} n_0 \right), \quad (1)$$

$$E_s \cos(hz) = \frac{dn_e(t) E_0}{n_c (1 + in/w)} \left\{ \frac{K_1}{e_p - e_{res}(e_p, h)} + \frac{K_2}{e_p} \right\} \cos(hz) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_1 = \Gamma(n_0, n_1, h) n_1 = & \left\{ -h^2 D_a + \frac{\partial n_i(T_e, n_e)}{\partial n_e} + \right. \\ & + \frac{dn_i}{dT_e} \frac{1}{3} \frac{e^2 n \langle E_0 E_0^* \rangle}{m(w^2 + n^2)} \left(\frac{3}{2} h^2 k + \frac{dw_1}{dT_e} \right)^{-1} \frac{n_0}{n_c} \times \\ & \times \operatorname{Re} \left[\left(1 + \frac{in}{w} \right)^{-1} \left(\frac{K_1}{e_{rez} - e_p} + \frac{K_2}{e_p} \right) \right] \right\} n_1 \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь n_e , T_e – концентрация и температура электронов; μ_e , μ_i – электронная и ионная подвижности, $D_a = \mu_e k T_e / e$ – коэффициент амбиполярной диффузии; κ – коэффициент электронной теплопроводности, ν_i – частота ионизации; $\Lambda = R/2,405$ – поперечный диффузионный размер; ν – эффективная частота электрон-атомных столкновений; w_1 – средняя энергия, теряемая электроном в 1 с, e , m – заряд и масса электрона, T_k – температура частиц сорта k ; ω – частота поля, $k_0 = \omega/c$, c – скорость света; E , H – напряженности электрического и магнитного полей, ϵ_p – диэлектрическая проницаемость плазмы, ϵ_{rez} – диэлектрическая проницаемость, при которой поверхностная волна находится в резонансе. Знак $\langle \rangle$ означает усреднение по сечению трубки. Уравнение (1) описывает интегральный баланс частиц в плазме, показывая, что среднее значение температуры, определяется как полем основной волны E_0 , так и полем поверхностной волны E_s . Электрическое поле, генерируемое возмущением, связано с модуляцией плотности электронов соотношением (2), где выражения для нормировочных коэффициентов K_1 и K_2 не приводятся ввиду их громоздкости. В (2) и (3) входят два слагаемых, – описывающих положительную (при определенных плотностях электронов) обратную связь по полю через возбуждаемую поверхностную волну, и отрицательную обратную связь, связанную с выполнением условия непрерывности полного тока. При больших частотах столкновений резонансное усиление поля поверхностной волны отсутствует, наблюдаемые в ВЧ разряде структуры будут связаны с особенностями кинетики частиц (например, зависимостью частоты ионизации от плотности электронов),

как в стратах в разряде постоянного тока. Уравнение (3) описывает эволюцию возмущений плотности электронов. В стационарном состоянии поле основной волны в разряде равно пороговому полю развития неустойчивости, а необходимая для выполнения интегрального баланса частиц энергия доставляется в плазму за счет возбуждения поверхностной волны. Сравнение параметров плазмы, рассчитанных с помощью данной модели с экспериментом (рис. 5) показывает их удовлетворительное согласие.

При записи формул (1) – (3) предполагалось, что спектр поверхностной волны дискретен, что обусловлено конечными размерами области взаимодействия по оси OZ. Однако аналогичные результаты могут быть получены и для бесконечной разрядной трубки. В этом случае поверхностная волна распространяется вдоль разрядной трубки и в определенных условиях могут формироваться возмущения в виде бегущей волны. Спектр поверхностных волн уже не будет дискретным, однако как и раньше в конце концов будет возбуждаться волна с максимальным инкрементом (или минимальным пороговым полем, эти условия совпадают). Система уравнений (1) – (3) в этом случае дополняется условием

$$\frac{\partial \Gamma(n_0, n_1, h)}{\partial h} = 0$$

Аналогичные явления могут наблюдаться в плазменных технологических емкостных реакторах низкого давления с электродами большой площади, поддерживаемых ВЧ полями на частотах 50 МГц и выше. В этом случае неустойчивость может приводить к возбуждению антисимметричной поверхностной волны, распространяющейся вдоль слоя пространственного заряда [11], нарушая условия однородности плазмы. Длина этой волны обычно в несколько раз меньше, чем у симметричной волны, которая обычно используется для возбуждения разряда, поэтому в определенных условиях возможно ее резонансное возбуждение.

Выводы

Рассмотрена задача об ионизационно полевой неустойчивости плазмы, поддерживаемой плоской волной в бесконечной и конечной цилиндрических разрядных трубках. Показано, что при низких давлениях поле поверхностной волны, возбуждаемое вследствие неустойчивости, при выполнении условий резонанса будет превышать поле основной волны, обуславливая возможность существования разряда при более низких напряженностях поля. При высоких давлениях

газа, когда резонансной неустойчивостью можно пренебречь, полученное решение, не влияя существенно на величину инкремента неустойчивости, позволяет объяснить, почему характерный размер страт обычно близок к размеру разрядной трубки. Учет рассмотренных в работе эффектов необходим при анализе характеристик плазменных технологических реакторов большого размера.

Библиографический список

1. В.Б. Гильденбург, А.В. Ким. // *Журн. эксперим. и теорет. Физики* **1978**. Т. 74. С. 141.
2. Wood. R.W. // *Phys. Rev.* **35** (1930) 673.
3. Penfold A.C., Thornton J.A., Warder R.C. // *Czechosl. J. Phys.* **1973**. V. B23 P. 431.
4. Джерпетов Х.А., Зайцев А.А. // *Доклады АН СССР*. **1953**. Т. 89. С. 825.
5. Зайцев А.А., Джерпетов Х.А. // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. **1953**. Т. 24. С. 516.
6. Двинин С.А., Довженко В.А., Солнцев Г.С. // *Физика плазмы*. **1982**. Т. 8. С. 1228.
7. Вихарев А.Л., Гильденбург В.Б., Иванов О.А., Степанов А.Н. // *Физика плазмы*. **1984**. Т. 10. С. 165.
8. Вихарев А.Л., Гильденбург В.Б., Ким А.В., Литвак А.Г., Семенов В.Е. // *В сб.: Высокочастотный разряд в волновых полях*. Горький: ИПФ АН СССР. **1988**. С. 41.
9. Ланда П.С. *Автоколебания в распределенных системах*. М.: URSS/Книжный дом «Либроком», **2010**
10. Б.С. Кернер, В.В. Осипов В.В. *Автосолитоны*. М.: Наука. **1991**.
11. Вологирев А.Г., Двинин С.А., Михеев В.В., Свиридкина В.С. // *Физика плазмы*. **2008**. Т. 34, С. 746.

Биоцидные компоненты плазменных струй тлеющего разряда на постоянном токе

Biocidal components of DC glow discharge plasma jet

Кириллов А.А., Павлова А.В., Сафронов Е.А., Симончик Л.В., Дудчик Н.В.*

*Kirillov A.A., Paulava A.V., Safronau Y.A., Simonchik L.V., Dudchik N.V. **

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072, Беларусь, г. Минск, просп. Независимости 68, E-mail: a.kirillov@dragon.bas-net.by

* Республиканский научно-практический центр гигиены, 220012, Беларусь, г. Минск, ул. Академическая 8, E-mail: n_dudchik@tut.by

The effect of He/O₂, Ar/O₂, N₂ and air plasma jets on *Staphylococcus aureus* deposited on the surface of dense agar medium is investigated. The role UV radiation in bacteria inactivation is determined. Emission and infrared absorption spectroscopy are applied to determine densities of plasma biocidal reactive oxygen and nitrogen components.

Введение

В последнее время разработано множество источников неравновесной плазмы атмосферного давления для использования в плазменной медицине [1–3]. Особое внимание сосредоточено на разработке и применении плазменных струй, с помощью которых можно проводить обработку вне замкнутого разрядного объема объектов различных форм и размеров.

Несмотря на обилие работ, в которых демонстрируются попытки использования плазменных источников в биомедицине, механизмы воздействия плазменных струй на микроорганизмы остаются недостаточно изученными. В работе приводятся результаты исследования низкотемпературных плазменных струй тлеющего разряда атмосферного давления (ТРАД) на постоянном токе [4] в различных плазмообразующих газах и их использование для инактивации бактерий *Staphylococcus aureus*. Применяемые плазменные струи являются стационарными, что существенно облегчает установление взаимосвязей между инактивационной способностью струй и параметрами их плазмы.

Описание установки

Разрядное устройство (рис. 1) представляет собой кварцевую цилиндрическую разрядную камеру с внутренним диаметром 8 мм, внутри которой соосно расположены закругленный катод (диаметром 6 мм) и плоский анод толщиной 4 мм из нержавеющей стали, между

которыми зажигался нормальный ТРАД на постоянном токе. Межэлектродный промежуток равен 1 мм, рабочее значение тока разряда – 30 мА. Расход рабочего газа составлял 3–10 л/мин. Генерируемая в ТРАД плазма выносится вместе с потоком газа через центральное отверстие в аноде диаметром 1,5 мм в окружающий воздух на расстояние до нескольких сантиметров (видимое свечение плазмы), при этом диаметр струи составляет 2–3 мм. Разряд поддерживался нестабилизированным источником питания постоянного тока с выходным напряжением до 1,5 кВ с балластным резистором около 10 кОм.

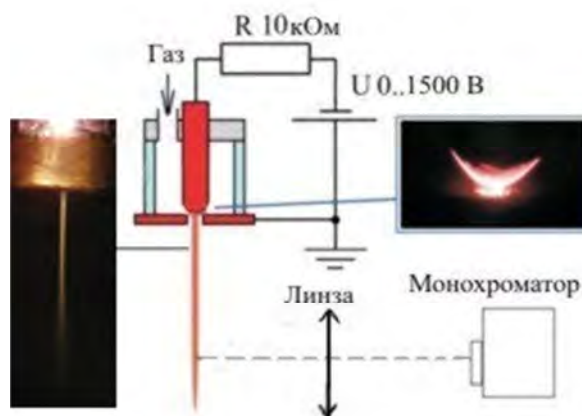


Рис.1. Схема устройства генерации и наблюдения плазменных струй

Плазменные струи ТРАД, истекающие в воздух, были получены для различных плазмообразующих газов и смесей, таких как 95%He–5%O₂, 95%Ar–5%O₂, N₂ и воздух.

Плазменная обработка микроорганизмов

Бактерицидная эффективность разработанных плазменных струй исследовалась на грам-положительных бактериях *Staphylococcus aureus*. Суспензия микроорганизмов с исходной концентрацией 10^7 КОЕ/мл помещалась на поверхность недифференцированной плотной питательной среды в чашках Петри. После приготовления образцов центральная зона каждого из 4-х секторов 90-миллиметровой чашки Петри обрабатывалась плазменной струей ТРАД с различным временем экспозиции.

В разряде газовая температура достигает значений порядка 2000 °С, однако на выходе из отверстия в аноде происходит интенсивное перемешивание плазмы струи с окружающим воздухом, что приводит к быстрому ее охлаждению. Первоначально с ростом расхода плазмообразующего газа наблюдается удлинение струи при незначительном изменении диаметра. При расходе газа 5 л/мин происходит резкое увеличение диаметра струи и убывание ее температуры, что обусловлено переходом от ламинарного потока газа к турбулентному. Температура струи в точке воздействия на бактерии контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары и на выбранном расстоянии 4 см между анодом и поверхностью агар не превышала 45 °С, что исключало термическое повреждение микроорганизмов.

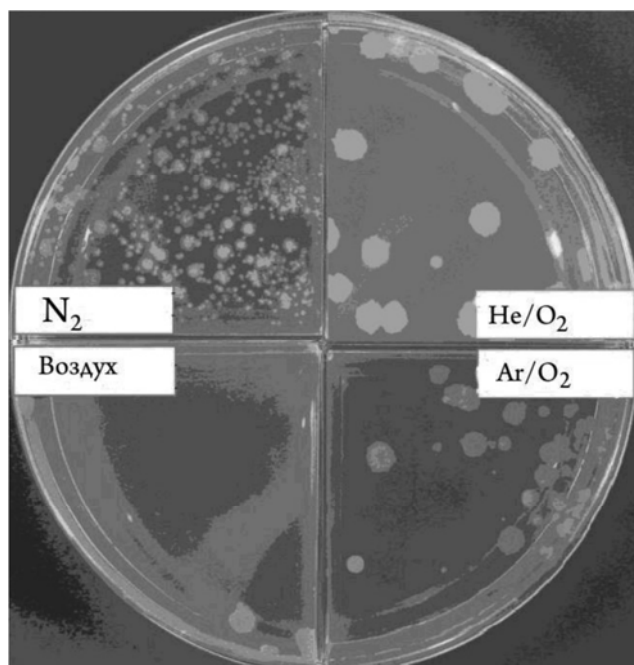


Рис. 2. Результаты инактивации *S. aureus* плазменными ми струями N_2 , Ar/O_2 , He/O_2 и воздуха после 10 мин обработки

Определение инактивационной способности плазмы производилось методом счета колоний. Для этого после плазменной обработки пластины агара культивировались в течении 18 часов при температуре 37 °С. Количество выросших макроколоний давало число выживших микроорганизмов на образце.

Результаты обработки *S. aureus* в течении 10 мин плазменными струями, полученными в различных плазмообразующих газовых смесях, представлены на рис. 2. В случае струй Ar/O_2 и He/O_2 бактерицидный эффект приблизительно одинаков. Этот эффект существенно слабее при обработке азотной струей. Наилучший инактивационный эффект наблюдался для воздушной струи. Следует отметить, что, несмотря на малый диаметр струи, инактивация происходит по всей площади секторов для всех газовых смесей.

Механизмы воздействия плазменных струй на микроорганизмы

Помимо не существенного в нашем случае термического воздействия, к возможным механизмам воздействия плазменных струй на микроорганизмы относятся ультрафиолетовое излучение и химически активные частицы, такие как NO , O_3 , OH и др.

Эмиссионные спектры излучения струй регистрировались с использованием дифракционного монохроматора МДД 500×2. Изображение части струи, расположенной на 1 см ниже края анода, фокусировалось (1:1) в плоскости входной щели монохроматора высотой 1 см, которая располагалась параллельно струе. В бактерицидном диапазоне 200–300 нм в спектрах азотной и воздушной струй наблюдалось излучение, обусловленное полосами NO (рис. 3в,г). В спектрах излучения всех струй, за исключением азотной, присутствует интенсивная полоса $OH(A-X)$. В спектре азотной струи преобладают интенсивные полосы NO , CN , NH в ультрафиолетовой части спектра. Напротив, спектр воздушной струи (рис. 3г) в основном сосредоточен в диапазоне свыше 400 нм, где наблюдается активное свечение NO_2 , обусловленное реакцией $NO+O+M \rightarrow NO_2+M+h\nu$ [5].

Для выяснения значимости УФ излучения в инактивации микроорганизмов плазменными струями были проведены эксперименты, в которых между чашками Петри и анодом (на расстоянии 0,5 см от чашки Петри) помещались плоскопараллельные пластины из LiF , CaF_2 и кварцевого стекла, пропускающие УФ излучение ТРАД в бактерицидном диапазоне 200–315 нм,

исходящее из отверстия в аноде и плазменных струй, но ограждающие микроорганизмы от газовых потоков. Одинаковое число выросших колоний микроорганизмов в не подвергшихся обработке чашках Петри и в чашках Петри,

защищенных пластинами, позволяет сделать вывод о незначительной роли УФ излучения при инактивации микроорганизмов плазменными струями.

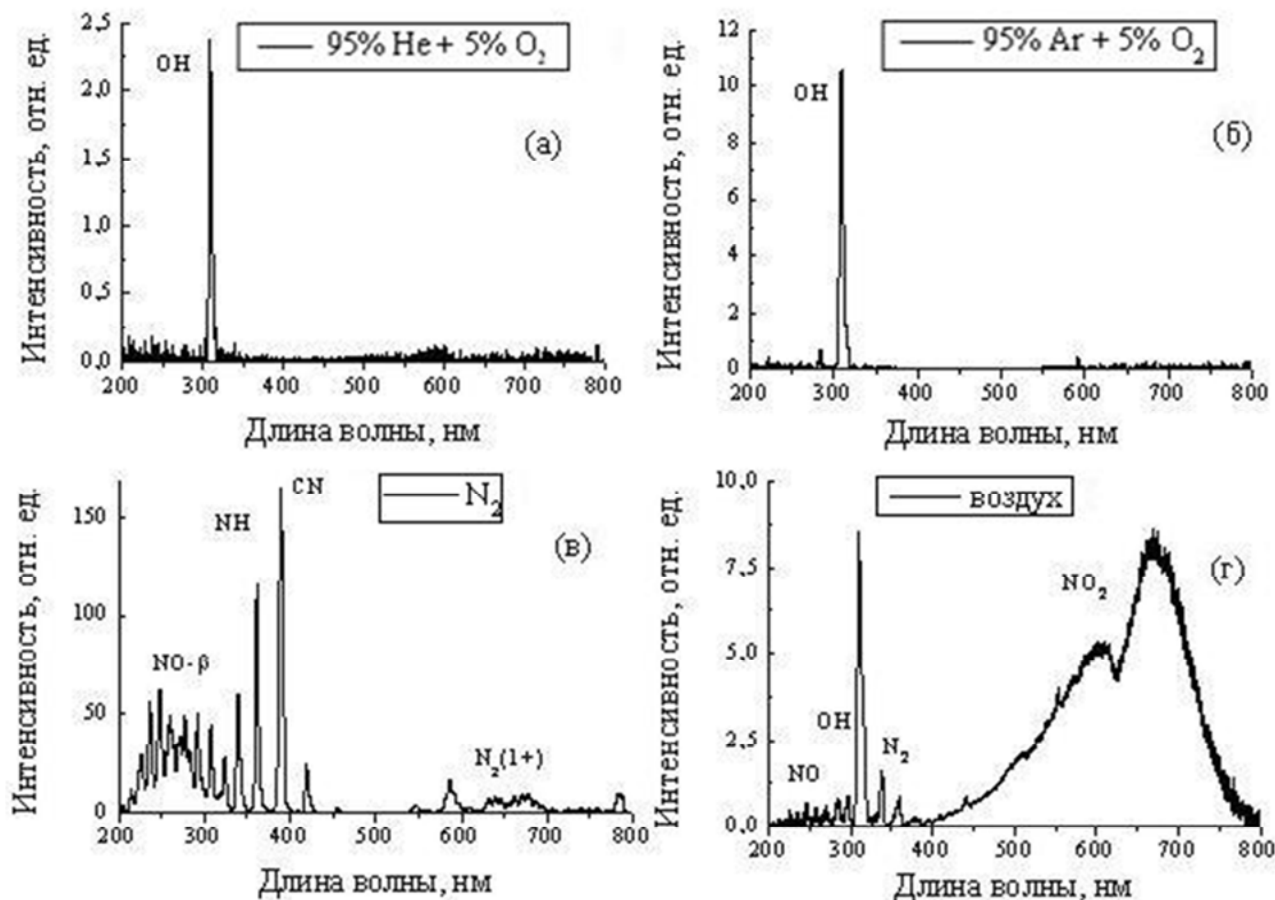


Рис. 3. Спектры излучения He/O₂ (а), Ar/O₂ (б), азотной и воздушной (г) плазменных струй

Для определения концентраций газовых компонент плазменных струй методом абсорбционной ИК спектроскопии использовался ИК Фурье-спектрометр Nexus (Thermo-Nicolet) и газовая кювета 186-0305 фирмы Perkin-Elmer с окнами из германия. ИК спектры регистрировались в спектральном диапазоне 600–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Оптический путь газовой кюветы составлял 135 см. Была выбрана треугольная функция аподизации, приводящая к дифракционной аппаратной функции, что позволило определить мольные доли бактерицидных компонент струй, сопоставляя экспериментальные и расчетные спектры поглощения. Вычисление спектров поглощения осуществлялось с использованием базы спектральных данных Hitran [6]. Забор газа в кювету проводился с помощью трубки диаметром 3,5 мм, которая помещалась на ось струи параллельно газовому потоку.

В спектрах поглощения всех струй наблюдаются колебательно-вращательные полосы H₂O и CO₂. Эти газовые компоненты

либо присутствуют в плазмообразующем газе (воздух), либо подмешиваются в струю (He/O₂, Ar/O₂ и N₂) из окружающего воздуха. Поскольку интерес представляют компоненты струй, воздействие которых приводит к гибели микроорганизмов, то из спектров поглощения полосы H₂O и CO₂ удалялись путем вычитания. В спектрах поглощения струй He/O₂ и Ar/O₂ (рис. 4а,б) имеется колебательно-вращательная полоса озона (1000–1080 см⁻¹). В струе He/O₂ мольная доля O₃ вблизи отверстия в аноде составляет 150 ppm и, немного увеличивается при удалении от анода, затем спадает на расстоянии 4 см до 80 ppm, при этом содержание озона в струе Ar/O₂ в 1,3 раза ниже. В спектре воздушной струи присутствуют полосы оксида азота, диоксида азота, оксида диазота и азотистой кислоты (рис. 4г).

Мольные доли NO, NO₂, N₂O и HNO₂ монотонно убывают от 400 ppm, 350 ppm, 6 ppm и 100 ppm вблизи анода до 40 ppm, 20 ppm, 1 ppm и 10 ppm на расстоянии 4 см. Концентрация NO₂ в азотной струе ниже, чем в

воздушной более чем на порядок величины. Концентрация N_2O в азотной струе монотонно убывает и ниже, чем в воздушной в несколько раз. Вследствие высоких констант скоростей реакций гидроксила OH с присутствующими в

струях продуктами плазмохимических реакций [7] концентрация OH резко убывает, как только прекращается его образование, и на расстоянии 4 см от отверстия в аноде OH практически отсутствует.

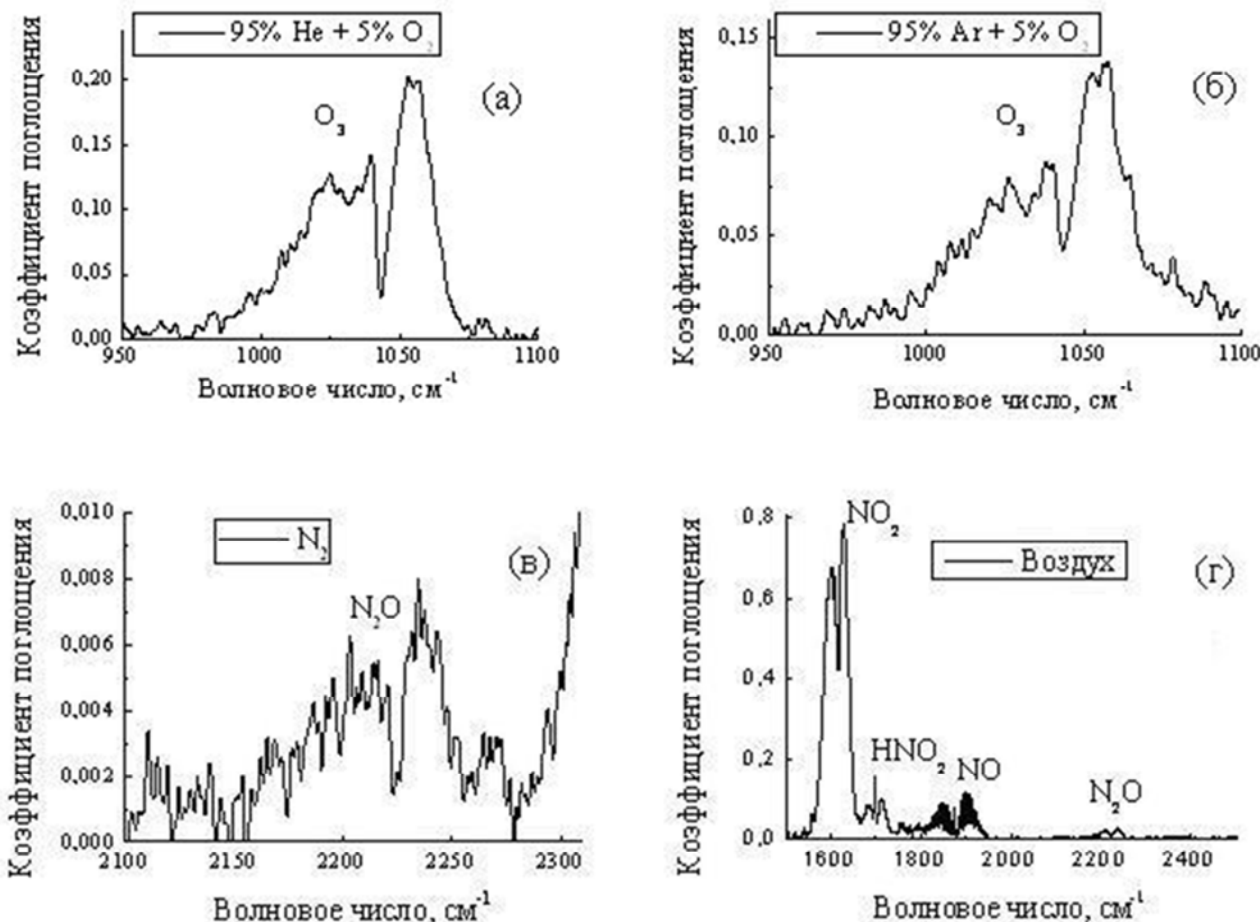


Рис. 4. Спектры поглощения газовых компонент He/O_2 (а), Ar/O_2 (б), азотной (в) и воздушной (г) плазменных струй за вычетом H_2O и CO_2 вблизи анода

Таким образом, основным фактором инактивационного действия исследуемых плазменных струй на бактерии *Staphylococcus aureus* являются химически активные молекулярные газовые компоненты. В He/O_2 и Ar/O_2 струях это озон, мольные доли которого на расстоянии 4 см от анода, где размещаются образцы с микроорганизмами, составляют, соответственно, 80 ppm и 60 ppm, а в воздушной струе – оксид азота, диоксид азота и азотистая кислота с мольными долями 40 ppm, 20 ppm и 10 ppm. Концентрация бактерицидных компонент в азотной струе ниже, чем в воздушной более чем на порядок величины.

Библиографический список

1. Fridman A., Friedman G. Plasma Medicine. ew New York: Wiley, 2013.
2. Lu X., Laroussi M., Puech V. // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. V. 21 No.3. 034005.
3. Кириллов А.А., Павлова А.В., Сафронов Е.А., Симончик Л.В., Дудчик Н.В. // Прикладная физика. 2013. № 5. С. 52.
4. Arkhipenko V.I., Kirillov A.A., Safronau Ya.A., Simonchik L.V. // Eur. Phys. J. D. 2010. V. 60. P. 455.
5. Becker K.H., Groth W., Thran D. // Chem. Phys. Letters. 1972. V. 15. No. 2. P. 215.
6. <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>
7. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., Troe J. // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. No. 6. P. 1461.

**Использование атомных и молекулярных спектров для
диагностики разрядов, инициируемых гиротроном в порошках
металл-диэлектрик**

*Atomic and molecular specters using for diagnostic of discharge initiated by gyrotron
in metal - dielectric powders*

**Летунов А.А., Скворцова Н.Н.*, Харчев Н.К., Малахов Д.В., Рябикина И.Г.*,
Соколов А.С.*, Тройнов В.И.**, Зимин А.М.****

Letunov A.A., Skvortsova N.N., Kharchev N.K., Malakhov D.V., Ryabikina I.G.*, Sokolov A.C. *, Troynov
V.I.**, Zimin A.M.***

Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: let@fpl.gpi.ru

**Московский государственный университет радиотехники, электроники и автоматики,
Москва, Россия*

E-mail: nina@fpl.gpi.ru

***Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва,
Россия*

E-mail: tatzim07@post.ru

We report on the current status of the spectral optical diagnostics aimed to control the success in synthesis of nano-objects by microwave gyrotron discharge in powders. Electron temperature in multicomponent discharge during microwave pulse is estimated to be 0.2-1 eV. Molecular temperature in the synthesis stage (gaseous/plasmous stage of the discharge afterglow) is estimated to be 1000-4000 K.

Введение

Исследовалось создание нанобъектов в разряде, возникающем при воздействии мощного излучения импульсного гиротрона миллиметрового диапазона на металл-диэлектрические порошковые смеси сложного состава [1]. Эксперименты по синтезу проводились в плазмохимическом реакторе, размещенном в вертикальном отрезке квазиоптического тракта гиротронного комплекса. Гиротронное излучение попадало снизу на порошковую мишень, лежащую на кварцевой подложке. Временные интервалы между импульсами гиротрона составляли не менее 30с. Облучение порошков происходило сериями от 10 до 30 импульсов СВЧ. Мощность излучения гиротрона составляла 200-450 кВт, длительность импульсов 1-5мс. Использовались смеси порошков с размерами частиц от 1 до 20 мкм. Эксперименты выполнялись в атмосфере воздуха или технического азота. Верхняя поверхность порошка оставалась открытой, его частицы из-за абляции разлетались в окружающий газ. В представляемом докладе делается попытка сопоставления состава и количественного выхода нано-размерных объектов с получаемыми из спектральных

измерений, параметрами низкотемпературной многокомпонентной плазмы, возникающей при облучении различных по составу порошковых мишеней.

Для оценки параметров плазмы и газа в разных режимах экспериментальной установки использовались атомные и молекулярные спектры испускания разрядов. Излучение разряда в видимой и ближней УФ областях регистрировалось тремя спектрометрами Ava-Spec 3648 фирмы Avantes,. Излучение собиралось микрообъективами и по волоконным световодам поступало на входы спектрометров. Два спектрометра регистрировали излучение от верхней и нижней поверхностей порошкового слоя. А третий из области в одном-четырех сантиметрах над верхней поверхностью порошка.

В аналогичных работах по спеканию порошков, проводившихся при изучении инициации самоподдерживающихся реакций синтеза излучением гиротрона [2, 3], проводились спектральные измерения оптической эмиссии с поверхности порошка. Порошок был ограничен пространством между кварцевыми дисками. При этом в разряде выполнялись условия ЛТР. Это позволяло определять электронную температуру по относительным интенсивностям атомных

линий, что весьма важно для диагностики происходящих процессов.

В рассматриваемом случае разряд происходил, как в поверхностном слое, так и на частицах порошка в газе. В тепловом излучении оставалось преобладающим излучение плотной плазмы из зазоров между частицами в слое порошка вблизи поверхности. В то же время возникали атомарные линии и молекулярные полосы, излучавшиеся еще и из газоплазменного облака с твердыми частицами. При этом условия ЛТР выполнялись не везде. Можно полагать, что эти отклонения не столь существенны, поскольку основная часть излучения исходит из областей с высокой электронной плотностью и высокой плотностью атомов в возбужденных состояниях. Можно ожидать, что определяемые прежним образом электронные температуры могут в достаточной степени служить для оценки условий происходящих процессов.

Кроме атомных линий в таком разряде, через некоторое время после пробоя могут появляться молекулярные полосы.

Результаты и их обсуждение

На начальной искровой стадии разряда в некоторых случаях были зарегистрированы линии однократно ионизованных атомов, чего не было замечено в опытах по спеканию [2]. Это может свидетельствовать о несколько ином характере протекающих в таких разрядах процессов.

Одновременно наблюдались линии элементов основных веществ, их примесей и загрязнителей (таких, например, как Na и Ca). Оценки электронной температуры на этой стадии: 0,2 – 1 эВ. В дальнейшем появлялись молекулярные полосы, а атомарные начинали постепенно уступать им в интенсивности, см. рисунок 1.

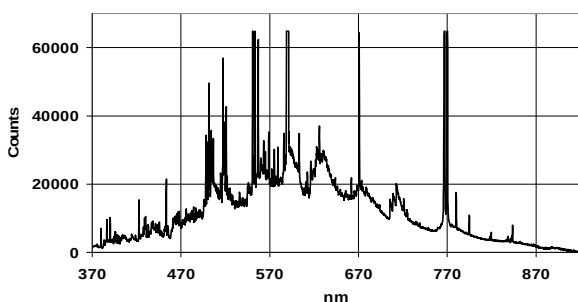


Рис.1. Спектр, зарегистрированный сразу после окончания СВЧ импульса

Такая стадия послесвечения наблюдается не всегда и может продолжаться довольно долго. Что важно, она характерна для времени после окончания СВЧ импульса именно в тех режимах,

когда обнаруживается заметная наработка наноразмерных продуктов. Пока нам не удавалось зарегистрировать спектры молекул составляющих наноструктуры, обнаруживаемые при последующих анализах на сканирующем электронном микроскопе и по спектрам КР [1,5]. Но, даже регистрируя спектры продуктов промежуточных реакций или реакций, только сопутствующих реакциям синтеза нанопродуктов можно использовать их для оценки температуры на стадии искомого синтеза. Часть таких спектров удалось идентифицировать и в отдельных случаях сделать на их основании некоторые оценки.

Излучение молекулярных полос при этом происходит, пока идут реакции с участием излучающих их молекул. В таких условиях, как правило, заселенность молекулярных уровней неравновесна.

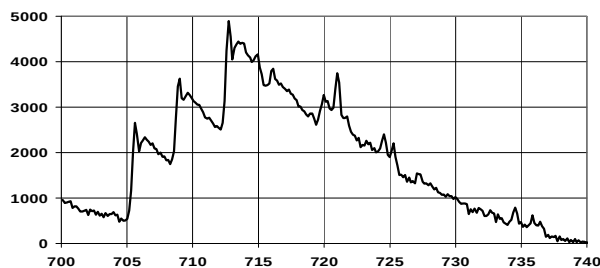


Рис.2 Наблюдаемые в диапазоне 705-720 нм полосы излучения относящиеся к $V = 0$ и $V = +1$ колебательной последовательности γ -системы ($A^3\Phi-X^3\Delta$) молекулы TiO.

Для зарегистрированного участка гамма-полосы TiO (рис. 2), имеются детальные расчеты [4]. Наши результаты находятся на границе области, описываемой моделью с разными вращательной и колебательной температурами. Оценка температур – 4000 - 1000 К, что включает диапазон интересующих нас реакций синтеза.

Исследование выполнено при поддержке грантов РФФИ № 14-08-00753 и РФФИ мол_а №14-07-31278.

Библиографический список

1. Batanov G.M., Letunov A.A., Skvortsova N.N., et al., Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. Vol. 8, 2013, 58–66.
2. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А., и др. ЖТФ. 2001. 71. вып. 7. С.119.
3. Г. М. Батанов, Н. К. Бережецкая, и др. Химическая Физика. 2013. 32. С. 52.
4. J Hermann, A Perrone and C Dutouquet, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. 34. 153.
5. Летунов А.А., Скворцова Н.Н., Рябикина И.Г. и др. Инженерная физика. 2013. №9. С.35.

Исследования импульсно – периодического разряда в воздухе при низких давлениях

Study of impulse-periodic discharge in air at low pressure

Мавлюдов* Т.Б., Шахатов В.А.**

Mavavludov T.B., Shakhatov V.A.

*ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова»

Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр. 23

E-mail: mavluydov@gmail.com

**ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева»,

Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр. 29

The investigation of the spectral composition of the impulse – periodical discharge at low pressure by spectroscopic and electro-physical methods was carried out.

Введение

Низкотемпературная плазма (НТП) импульсно – периодического разряда является предметом интенсивного экспериментального и теоретического исследования вследствие её широкого применения в технологических процессах [1]. Знание распределений по колебательно-вращательным уровням (ФРКУ) молекул плазмообразующего газа в электронно – возбужденных состояниях представляет интерес для задач плазменной аэродинамики, химии плазмы и взаимодействия плазмы с поверхностью [2].

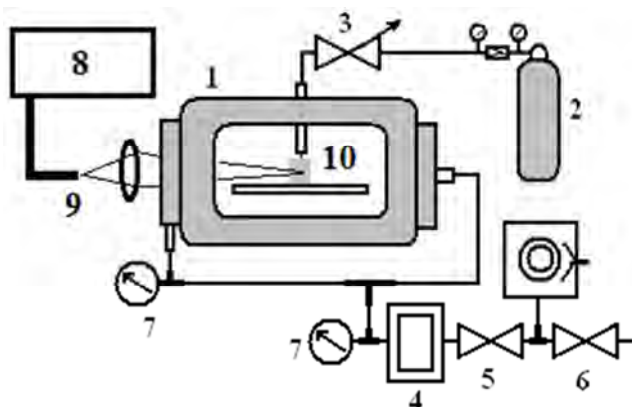


Рис.1. Вакуумная схема установки: 1-капролоновая разрядная камера, 2-баллон с исследуемым газом, 3-дозировочный клапан, 4-азотная ловушка, 5- и 6-краны, 7-манометр, 8-спектрометр, 9-кварцевая линза, 10-система медных электродов и исследуемая область плазмы.

В настоящей работе создана экспериментальная установка для

спектроскопических и электротехнических исследований импульсно – периодического разряда в воздухе при низких давлениях. Выполнены исследования спектрального состава излучения разряда.

Экспериментальная установка

На рис.1 приведена схема экспериментальной установки.

Импульсно – периодический разряд создается в камере, сделанной из диэлектрического материала (капролона) и имеющей размеры 200x110x55 мм². Верхний цилиндрический медный электрод (внешний диаметр 5 мм) имеет внутренне отверстие (диаметром 0.5 мм), через которое вводится исследуемый газ в камеру. Его длина 10 мм. Нижний медный электрод имеет прямоугольную геометрию (100x50 мм²). Расстояние между электродами 15 мм.

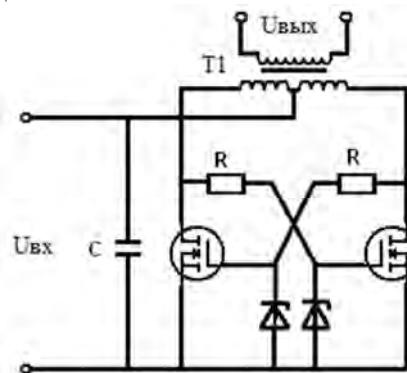


Рис.2. Упрощенная электрическая схема высоковольтного блока питания на основе мультивибратора.

Электрическая схема представляла из себя регулируемый высоковольтный

стабилизированный источник питания, выдающий переменный сигнал на электроды камеры. Упрощенная схема источника питания представлена на рис.2.

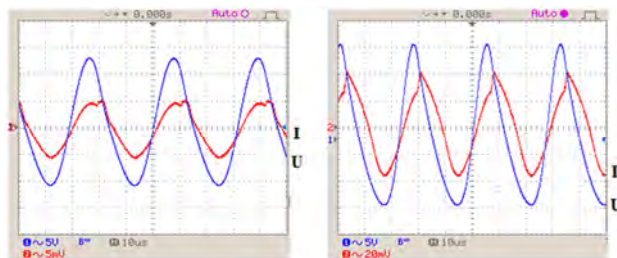


Рис.3. Типичные осциллограммы тока и напряжения в разряде, соответствующие минимальному и максимальному напряжению. Развертка по напряжению и току составляют 5В/дел и 5мВ/дел, соответственно. Развертка по времени 10 мкс/дел.

Вакуумная система состоит из насоса, азотной ловушки, дозирующих клапанов, а также манометров и датчика давления. Система могла откачивать камеру до 10^{-4} Тор. Измерение спектров выполнено в слабом протоке воздуха при давлении 10^{-1} Тор.

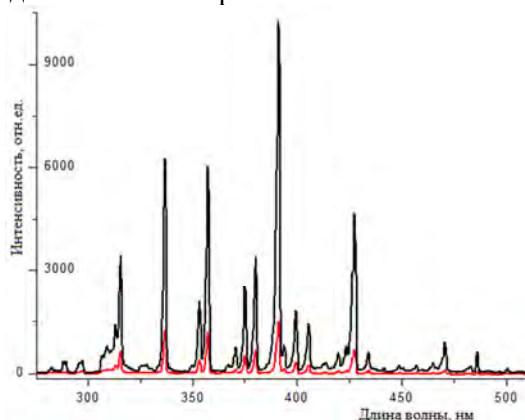


Рис.4. Обзорные спектры импульсно – периодического разряда при давлении 0.1 Тор, амплитуде силы тока 1 мА и напряжения 5 кВ.

Для наблюдения разряда камера снабжена двумя боковыми и одним торцевым кварцевыми окнами (материал кварцевого стекла КУ-1). Для регистрации свечения разряда применялся спектрометр HR4000 (200-1100 нм). Изображение исследуемого объема плазмы с помощью кварцевой линзы собиралось и проецировалось на плоскость, в которой расположен коллиматор, который с помощью оптоволоконно соединялся со спектрометром. Обзорные спектры усреднялись по времени и пространству. Регистрация интегрального излучения плазмы велась вдоль оси наблюдения.

Результаты и их обсуждение

Типичные осциллограммы тока и напряжения в разряде приведены на рис.3. Частота изменения напряжения и силы тока на электродах составляет 35 кГц. Амплитуда напряжения равняется 5 кВ. Сила тока регулируется в диапазоне от 1 мА до 10 мА.

На рис.4 приведен обзорный спектр разряда. В диапазоне длин волн $\lambda = 290 \div 500$ нм в спектре излучения разряда наблюдаются: полосы молекулы **ОН** радикала (секвенции $\Delta v = 0$ системы $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$), азота N_2 (секвенции $\Delta v = +2, +1, 0, -1, -2, -3$ и -4 $N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ и молекулярного иона азота N_2^+ ($\Delta v = 0$ и -1 $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$).

Присутствие молекулярных полос **ОН** в спектре излучения разряда объясняется наличием загрязнений. Наиболее интенсивные полосы в разряде принадлежат первой отрицательной системе молекулярного иона азота.

Заключение

Таким образом, в данной работе создана экспериментальная установка для спектроскопических и электротехнических исследований импульсно – периодического разряда в воздухе при низких давлениях. Выполнены исследования спектрального состава излучения разряда. Установлено, что спектральный состав излучения в диапазоне от 200 до 500 нм состоит из полос молекулы **ОН** радикала; систем второй положительной системы $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ и первой отрицательной системы $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ иона молекулы азота

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (№12-08-91052)

Библиографический список

1. В.А. Шахатов, Ю.А. Лебедев, ТВТ **2012** 50 №5 С.705-730
2. Очкин В.Н., *Спектроскопия низкотемпературной плазмы*, - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006, - 472с.

Оценка эволюции температуры в микроволновых разрядах в порошках Mo-B и Mo-BN по континууму оптических спектров

Evaluation of the evolution of temperature in a microwave discharge in powders Mo-B and Mo-BN from the continuum of the optical spectra

Рябикина И.Г.*, Летунов А.А., Харчев Н.К. . Скворцова Н.Н.*

Ryabikina I.G., Letunov A.A., Kharchev N.K., Skvortsova N.N.**

*Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН *
119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

E-mail: mukudori@mail.ru

**Московский государственный университет радиотехники, электроники и*
автоматики, 119454, Москва, пр. Вернадского, 78, Россия

E-mail: ryabikina.irina2012@gmail.com

Experiments on the microwave discharge in Mo-B and Mo-BN powders in an atmosphere of air and nitrogen are presented. The surface powder temperature was 5-9kK in the initial spark phase. Surface cooled to 1kK in afterglow phase for time an order of magnitude or more greater than the pulse gyrotron.

Введение

В течение последнего десятилетия активно изучались свойства микроволнового разряда, который возникает в порошке металл-диэлектрик в СВЧ поле большой мощности (гиротронный разряд) [1]. Разряд возникал при падении СВЧ пучка на смесь металла и диэлектрика, расположенную между двумя радиопрозрачными кварцевыми пластинами в воздухе [2]. Эксперименты по изучению свойств микроволновых разрядов в порошках были продолжены после ввода на стеллараторе Л-2М нового гиротронного комплекса МИГ-3 (частота гиротрона 75 ГГц, длительность импульса до 10 мс, мощность – до 550 кВт) [3]. В этих исследованиях порошок металл-диэлектрик был помещен в специально сконструированный плазмохимический реактор на подложке со свободной верхней поверхностью. Разряд мог производиться в атмосфере, воздуха, азота или иных газов. В микроволновом разряде в порошке Ti-B в атмосфере азота были синтезированы два соединения – это нитрид бора и диборид титана. Микроструктура нитрида бора оказалась смесью аморфной и кристаллической, а диборид титана кристаллизовался в виде сферолитических образований с размерами от нескольких микрон до нескольких десятков нанометров [4].

В докладе представлены исследования микроволнового разряда, осуществленные в порошке Mo-B и Mo-BN в атмосфере воздуха и

азота. В задачу данной работы входит описание свечения разряда, и, определения температурных зависимостей по континууму в оптических спектрах.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по синтезу нитрида бора в разряде, инициированном гиротроном в порошках Mo-B и Mo-BN, были проведены в плазмохимическом реакторе [5].

Для регистрации спектров излучения использовались три спектрометра AvaSpec-3648 фирмы Avantes: со спектральным разрешением 0,7 нм для длин волн от 365 до 910 нм, со спектральным разрешением 0,3 нм для длин волн от 370 до 920 нм и со спектральным разрешением 1,5 нм для длин волн от 225 до 810 нм Система приема излучения первого спектрометра была направлена сверху на свободную поверхность порошка, что позволяло регистрировать свечение поверхности порошка, плазменной и газовой фаз разряда [6].

В микроволновом разряде спектрометрами проводились измерения до 30-и оптических спектров с интервалом около 4мс. На рис. 1 схематически показано таймирование двух спектрометров относительно импульса СВЧ.

Регистрация линий атомов (ионов) и молекулярных полос в спектрах микроволновых разрядов происходит на фоне сплошного спектра. Последний можно интерпретировать как спектр плотной плазмы на поверхности частичек

верхнего слоя порошка и в зазорах между ними, а также, возможно, просвечивающего сквозь плазму нагретого порошка. Из него определялась температура в Виноновском приближении закона Планка для теплового излучения с некоторым коэффициентом черноты. Построив спектр в координатах Вина $\ln(\lambda^5 J) \div (\lambda T)^{-1}$ и исключив спектральные линии и полосы, по наклону полученной прямой мы определять температуру. [2].

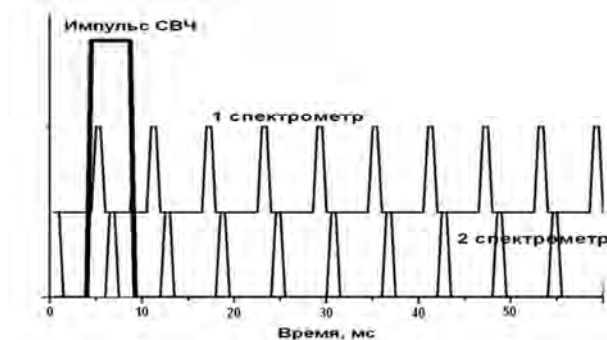


Рис. 1. Таймирование спектров относительно импульса гиротрона.

После выключения СВЧ в фазе послесвечения была определена температура по континууму (поверхности и газовой-плазменной части разряда). На рис. 2 представлены спектры в последовательные моменты времени в координатах Вина. Спектры 4, 5 и 6 - это спектры через 2, 6 и 10 мс после окончания импульса СВЧ. По их линейной части и оценивалась температура.

Температура падала до 1000 К через 30...40 мс после окончания разряда, что свидетельствует о протекании после окончания СВЧ импульса химических процессов с выделением энергии (реакций по типу СВС).

Таблица. Температуры поверхности порошка, определенные по континууму, в последовательных разрядах в режиме Мо-ВН в атмосфере азота.

№ разряда	Температура фазы послесвечения (8мс после СВЧ)	Температура фазы послесвечения (12мс после СВЧ)
45726	9380K	1880K
45727	8910K	1920K
45728	8650K	1780K
45729	9490K	1720K
Средняя температура	9110K	1830K

Библиографический список

1. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А., и др. ЖТФ. **2001**. 71. С.119.
2. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., и др. Химическая Физика. **2013**. 32. С. 52.
3. Батанов Г.М., Белоусов В.И. и др. Прикладная физика. **2012**. С. 79.
4. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D. et al. Journal of

Для оперативной обработки оптических спектров был написан скрипт в среде ORIGIN, позволявший получать наглядное представление об эволюции температуры.

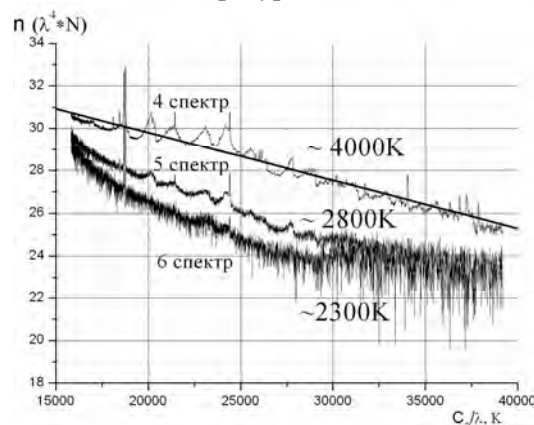


Рис. 2. Порошок Мо-В в воздухе.

Оптические спектры в фазе послесвечения в последовательные моменты времени в координатах Вина. $C_2 = 1,44 \cdot 10^7 \text{ нм}^{-1} \text{ К}$.

В таблице представлена эволюция температуры поверхности в разряде послесвечения в порошке Мо-ВН в атмосфере азота (мощность гиротрона 400 кВт).

На начальной искровой фазе разряда температура на поверхности порошков достигала 5-9кК. Во время фазы послесвечения происходило остывание поверхности до 1кК за время на порядок и более превышающее импульс гиротрона.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00753.

Nanoelectronics and Optoelectronics. **2013**. 8. Р. 58.

5. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., и др. Физика плазмы, **2013**, 39. с. 942.
6. Летунов А.А., Скворцова Н.Н., Рябикина И.Г. и др. Инженерная физика. **2013**. №9. С.35.

Исследование методами эмиссионной спектроскопии функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекулы углерода в электронно-возбужденном состоянии $d^3\pi_g$ в газовом разряде в сверхскоростном потоке смеси воздуха с пропаном

Study with emission spectroscopy methods the distribution function on rotation and vibration states of carbon molecule in the $d^3\pi_g$ electron state in very-high-speed flow of air-propane mixture

Иванов* В.В., Скворцов* В.В., Иншаков* С.И., Рожков* А.Ф., Шахатов В.А.**

Ivanov V.V., Skvortsov* V.V., Inshakov* S.I., Rojkov* A.F., Shahatov** V.A.*

*Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Жуковского Н.Е. (ЦАГИ), Россия, г. Жуковский, 140180, Московская обл., ул. Жуковского

**Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева А.В. (ИНХС РАН), Россия, г. Москва, 115580, Ленинский пр.29, shahatov@ips.ac.ru

Настоящая работа посвящена исследованиям спектрального состава излучения и определению функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекулы углерода C_2 в электронно – возбужденном триплетном состоянии $d^3\pi_g$ в разряде постоянного тока в высокоскоростном топливно-воздушном потоке (в смеси воздуха с пропаном, CH_4).

Введение

Интерес к исследованиям физико-химических процессов в газовых разрядах в топливно-воздушном потоке (в смеси воздуха с пропаном, CH_4) обусловлен рядом практических и научных задач в аэродинамике [1]. Важным этапом исследований взаимодействия разрядов с потоками газов является развитие невозмущающей диагностики. Эмиссионная спектроскопия широко используется для диагностики компонентного состава и распределения энергии по внешним и внутренним степеням свободы частиц (атомов, молекулярных соединений и их ионов) в газовых разрядах [2].



Рис.1 Схема экспериментальной установки.

Настоящая работа является продолжением работ [3, 4] и посвящена исследованиям

спектрального состава излучения и определению функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекулы углерода C_2 в электронно – возбужденном состоянии $d^3\pi_g$ в разряде постоянного тока в высокоскоростном топливно-воздушном потоке.

Экспериментальная установка и методики измерений

На рис.1 приведена схема экспериментальной установки. Разряд постоянного тока создается между двумя электродами, помещенными в сверхзвуковой топливно-воздушный поток (смесь воздух / пропан, число Маха набегающего потока равна 2, статическое давление и поступательная температура потока составляют ~ 200 Тор и ~ 160 К, соответственно). Ток разряда был равен 1А, напряжение на разряде составляло $\sim 2.1-2.2$ кВ при длине разряда около 4 см.



Рис.2 Фотография разряда постоянного тока в сверхскоростном потоке воздуха [3].

Продольный разряд создавался по варианту схемы рассмотренной в [3, 4]. Пространственное распределение свечения указанного разряда в видимом диапазоне длин волн обладает осевой симметрией (рис.2).

Спектры испускания разряда записываются из объема, расположенным внизу по течению газа ($x=5$ см и $y=4-8$ мм, центр декартовой системы соотносится с нижней кромкой от высоковольтного электрода). Изображение исследуемого объема, посредством кварцевого объектива, строится в плоскости расположения входной апертуры оптического световолокна (диаметр 100 мкм). С помощью световолокна излучение разряда подводится к входной щели спектрометра HR4000CG-UV-NIR (рабочий диапазон по длинам волн 195.63 – 1123 нм, число элементов диодной линейки 3648, обратная дисперсия 18.2 нм/мм).

Первичная обработка экспериментальных данных включает: идентификацию спектрального состава излучения, вычитание фона, сглаживание спектра и калибровку оптической системы. Для калибровки и определения аппаратной функции спектрального диагностического комплекса используются газоразрядная лампа низкого давления (ДРГС-12) и градуированная вольфрамовая ленточная лампа (СИ-8-200). Инструментальная функция спектрометра составляет 1.3 нм.

В отличие от существующих коммерческих пакетов программ, моделей расчетов и обработки эмиссионных спектров разрядов, основанных на приближении многотемпературной химической кинетики, в данной работе используется другой подход. Этот подход позволяет учесть спектральное переналожение атомарных линий и молекулярных полос излучения. Методом многопараметрической подгонки он восстанавливает неравновесные распределения заселенностей атомов и молекул в возбужденных состояниях, отклоняющихся от распределения Больцмана. Моделирование и обработка спектров основывается на методах частично разрешенной электронной структуры атомных линий, а также неразрешенной вращательной и частично разрешенной колебательной структуры полос спектров молекул [5].

Результаты и обсуждение

Спектр излучения исследуемого разряда в диапазоне длин волн от 200 нм до 450 нм состоит из полос, принадлежащих: переходам секвенций $\Delta v=-2, -3$ и -4 второй положительной системы $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ молекулы азота; переходам фиолетовой системы $CN(B^2\Sigma-X^2\Sigma)$ молекулы циана CN, систем $CH(B^2\Sigma-X^2\Pi$ и $A^2\Delta-X^2\Pi)$

молекулы СН и Деландра и Д'Азамбуха $C_2(C^1\Pi_g - A^1\Pi_u)$ молекулы углерода C_2 . Интенсивности полос $N_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$, намного меньше, чем интенсивности полос молекул CN и молекулы СН. Полосы спектрально переналагаются и дают в результате сложное спектральное распределение интенсивности в спектре испускания разряда в диапазоне длин волн от 380 нм до 390 нм.

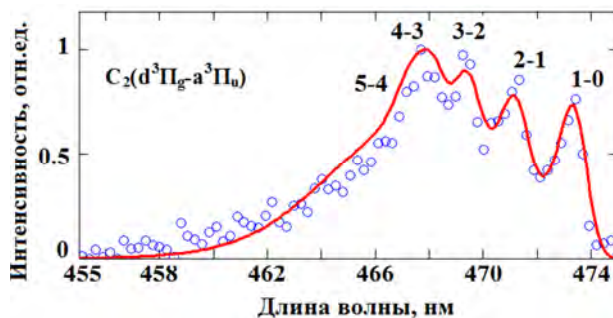


Рис. 3 Сопоставление измеренных и рассчитанных спектров испускания разряда в диапазоне длин волн 450 – 480 нм: символы – эксперимент; сплошная линия результаты расчета. Наилучшее согласие между расчетом и экспериментом достигается при $T_{rot}(d^3\Pi_g)=900\pm300$ К.

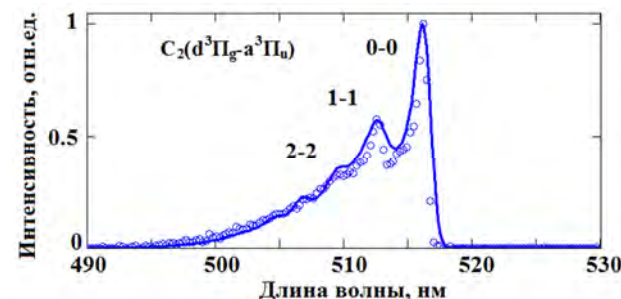


Рис. 4 Сопоставление измеренных и рассчитанных спектров испускания разряда в диапазоне длин волн 490 – 520 нм: символы – эксперимент; сплошная линия результаты расчета. Наилучшее согласие между расчетом и экспериментом достигается при $T_{rot}(d^3\Pi_g)=1000\pm300$ К.

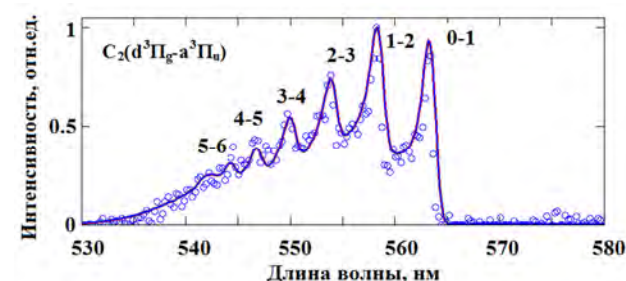


Рис. 5 Сопоставление измеренных и рассчитанных спектров испускания разряда в диапазоне длин волн 530 – 580 нм: символы – эксперимент; сплошная линия результаты

расчета. Наилучшее согласие между расчетом и экспериментом достигается при $T_{\text{rot}}(d^3\pi_g)=1000\pm300$ К и $T_v(d^3\pi_g)=4300\pm450$ К.

Спектр исследуемого разряда в диапазоне длин волн от 450 нм до 695 нм, преимущественно, состоит из атомарных линий водорода серии Бальмера, на длинах волн $\lambda=486.13$ нм и 656.279 нм, из полос, принадлежащим секвенциям $\Delta v=+2, +1, 0, -1$ и -2 системы Свана $C_2(d^3\pi_g-a^3\pi_u)$ молекулы углерода C_2 . Наиболее интенсивные полосы $C_2(d^3\pi_g-a^3\pi_u)$ соответствуют переходам секвенций $\Delta v=+1, 0$ и -1 . Они выбраны для исследований функций распределений молекул C_2 по вращательным и колебательным уровням верхнего излучающего состояния $d^3\pi_g$.

На рис.3-5 приведено сопоставление измеренных и рассчитанных спектров испускания разряда в диапазоне длин волн 450 – 580 нм. Рассчитанные спектры излучения $C_2(d^3\pi_g-a^3\pi_u)$ в предположении больцмановского распределения молекул молекулы углерода C_2 по вращательным уровням в излучающем состоянии $d^3\pi_g$ удовлетворительно описывают измеренные спектры испускания разряда. Вращательная температура $T_{\text{rot}}(d^3\pi_g)$ определенная методом неразрешенной вращательной структуры по полосам излучения секвенций $\Delta v=+1, 0$ и -1 $C_2(d^3\pi_g-a^3\pi_u)$ совпадают в пределах погрешности (30-35%, рис.2-4). Значения вращательной температуры составляет $T_{\text{rot}}(d^3\pi_g) = 1000\pm300$ К.

Функция распределения по колебательным уровням ($v_d=0-2$) молекулы углерода в электронно – возбужденном состоянии, определенная методом частично – разрешенной колебательной структуры, слабо отличается от распределения Больцмана. При аппроксимации наблюдаемого в эксперименте распределения больцмановским колебательная температура $T_v(d^3\pi_g)$ в разряде составляет 4300 ± 450 К.

Заключение

В настоящей работе исследован спектральный состав излучения и определены функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекулы углерода C_2 в электронно – возбужденном триплетном состоянии $d^3\pi_g$ в разряде постоянного тока в высокоскоростном топливно-воздушном потоке (в смеси воздуха с пропаном, C_3H_8).

Установлено, что спектральный состав излучения в диапазоне от 200 до 700 нм состоит из систем второй положительной системы $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$ молекулы азота; фиолетовой системы $CN(B^2\Sigma-X^2\Sigma)$ молекулы циана CN,

систем $CH(B^2\Sigma-X^2\Pi$ и $A^2\Delta-X^2\Pi)$ молекулы СН; систем Свана $C_2(d^3\pi_g-a^3\pi_u)$ и Деландра и Д'Азамбуха $C_2(C^1\pi_g - A^1\pi_u)$ молекулы углерода C_2 ; атомарных линий водорода серии Бальмера, на длинах волн $\lambda=486.13$ нм и 656.279 нм.

Функции распределения по вращательным и колебательным ($v_d=0-2$) молекулы углерода C_2 в электронно – возбужденном состоянии $d^3\pi_g$ удовлетворительно описываются больцмановскими распределениями. Величина колебательной температуры $T_v(d^3\pi_g)=4300\pm450$ К заметно больше, чем величина вращательной температуры $T_{\text{rot}}(d^3\pi_g) = 1000\pm300$ К. Это свидетельствует о неравновесном распределении энергии по внутренним степеням свободы молекулы углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта совместных работ ЦАГИ-РАН и частичной поддержке гранта РФФИ (№12-08-91052)

Библиографический список

1. AIAA Sci. Tech, 13-17 January 2014, National Harbor, Maryland, 52nd Aerospace Sciences Meeting, USA
2. Очкин В.Н., *Спектроскопия низкотемпературной плазмы*, - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006, - 472с.
3. Скворцов В.В. *Аэродинамические исследования при участии потоков синтезированной и низкотемпературной плазмы*, - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013, - 218 с.
4. Чернышев С.Л., Скворцов В.В., Иванов В.В., Трошиненко Г.А. Концепция создания и применения объемноцентрированного неравновесного разряда для поджига и интенсификации горения топлив в высокоскоростных потоках. *Аэродинамическая промышленность*. **2013**. № 2. С.19-25.
5. В.А. Шахатов, Ю.А. Лебедев, ТВТ **2012** 50 №5 С.705-730

Электрофизические и оптические характеристики тлеющего разряда постоянного тока над водными растворами лаурилсульфата натрия

Characteristics of the direct current discharge under water solutions of the sodium dodecyl sulfate

Шутов Д.А., Коновалов А.С., Правидов А.В., Орехов А.А.

Shutov D.A., Konovalov A.S., Pravidov A.V., Orekhov A.A.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7*

E-mail: shutov@isuct.ru

For the atmospheric air pressure direct current discharge under water solutions of the sodium dodecyl sulfate ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) in the concentrations range of $5 \cdot 10^{-3}$ –10 g/L and discharge currents range of 20–100 mA the electrophysical and optical parameters were obtained.

Введение

Говоря о деструкции органических соединений в жидкой фазе под действием разряда обращает на себя внимание тот факт, что при комплексном характере проблемы взаимодействия плазма-жидкость электрофизические свойства разрядов, спектральный состав излучения в случае, когда речь идет о разрядах с растворами органических веществ, до сих пор мало исследованы. Можно отметить лишь работы [1, 2], в которых для случая диэлектрического барьерного разряда авторы провели серию электрофизических измерений для раствора фенола и для контактного тлеющего разряда над растворами сульфенола, соответственно. В целом же, в работах, связанных с разрушением органических соединений, внимание уделяется прикладной стороне вопроса, а именно кинетике разрушения соединений в жидкой фазе. Однако очевидно, что без знания потоков активных частиц из газовой фазы на поверхность раствора, под действием которых происходят процессы инициирования деструкции в жидкой фазе, любое описание плазмохимических процессов в жидкой фазе остается полуэмпирическим. Для корректного описания всей совокупности процессов, протекающих в плазменно-растворной системе, необходимо иметь математическую модель, описывающую процессы образования и гибели частиц в том числе и в плазме. И такого рода моделирование невозможно без информации об электрофизических характеристиках плазмы, составе излучающих компонентов и т.п.

Целью данной работы было исследование электрофизических и оптических характеристик плазмы над растворами широко распространенного в промышленности поверхностно-активного вещества – лаурилсульфата натрия. Эти данные будут являться как входными параметрами физико-химической модели процессов, протекающих в плазме разряда над растворами ПАВ, так и критериями оценки её адекватности.

Методика эксперимента и расчетов

Эксперимент выполнялся на установке, схема которой описана нами, например, в [3]. Разряда постоянного тока в диапазоне 20–100 мА зажигался между металлическим анодом, расположенном над раствором, в воздухе, при давлении 1 атм. В качестве жидкого катода использовали водный раствор лаурилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ с концентрацией от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10 г/л. Объем раствора составлял 80 мл. Расстояние между электродом и поверхностью раствора d составляло $5 \cdot 10^{-3}$ м. Ячейка была открытой и количественно состав газа в разряде не контролировали.

Измерение вольтамперных характеристик разряда, также как и измерения распределения потенциала по длине разряда, производили с помощью прецизионного мультиметра Fluke 289. Характерные размеры разряда, необходимые для расчета плотности тока, находились по раскадрированной видеозаписи процесса горения разряда.

Для регистрации спектров излучения разряда использовался двухканальный спектрофотометр Avaspec–2048. Спектры

регистрировались с накоплением сигнала, отсеиванием шумов и усреднением результатов многочисленных отсчетов.

По спектрам разряда определяли интенсивности излучения наблюдаемых линий и полос излучения, колебательную температуру молекул $N_2(C^3\Pi_u)$ и вращательную температуру, ассоциируемую в нашем случае с требующейся для определения приведенной напряженности электрического поля температурой нейтральных компонентов плазмы.

Все измерения проводились в момент времени 25-30 секунд после зажигания разряда. Все экспериментальные данные усреднялись по пяти сериям экспериментов для каждого набора параметров разряда и концентрации раствора.

Результаты и их обсуждение

В спектре излучения разряда обнаружены линии излучения атомарного водорода (H_α 656 нм), при этом обычно сопутствующая ей линия излучения H_β не выявлена; линии атомарного кислорода (777, 845 нм); полосы излучения ОН-радикалов (281, 306 нм ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$)); γ -системы молекул NO ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$); 1-ой и 2-ой положительной системы молекулярного азота (переход $C^3\Pi_{u,v'} \rightarrow B^3\Pi_{g,v''}$).

Также в спектре наблюдаются резонансные линии излучения возбужденных атомов Na (~589 нм). Появления полос излучения CO/CO₂ и полос SO/SO₂ в спектре обнаружить не удалось.

На рисунке 1 представлены результаты измерения интенсивностей излучения “максимума” полосы электронно-колебательного перехода гидроксил-радикала ОН($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$). Увеличение тока разряда приводит к росту указанных величин. Рост концентрации раствора – к снижению. При “высоких” значениях тока разряда наблюдается тенденция выхода интенсивностей на стационарное значение. Увеличение интенсивностей может быть объяснено как ростом концентрации молекул воды (или ОН-радикалов) в газовой фазе за счет интенсификации бомбардировки поверхности раствора с ростом тока разряда (рис. 2), так и изменением в константах скоростей возбуждения гидроксил-радикалов. Однако любопытным является следующее. На рис. 2 и 3 показано, как изменяются плотности тока разряда в положительном столбе и в области катодной привязки с изменением параметров разряда и концентрации раствора. Видно, что увеличение тока разряда приводит не к увеличению, а к снижению плотности тока. И при снижении потока ионов на поверхность раствора сложно

ожидать интенсификации процессов распыления с него.

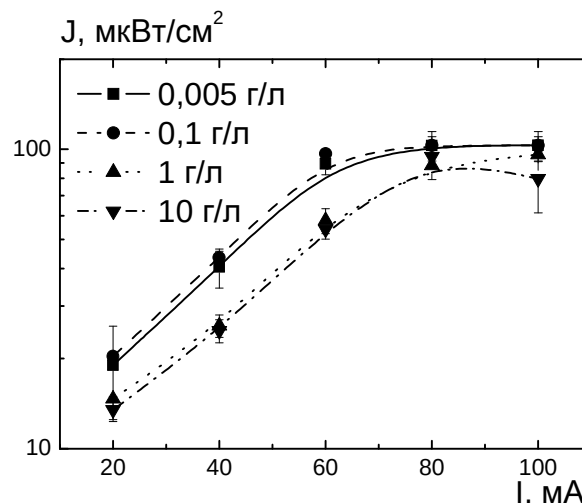


Рис. 1. Интенсивности излучения полосы ОН(306,5 нм $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$).

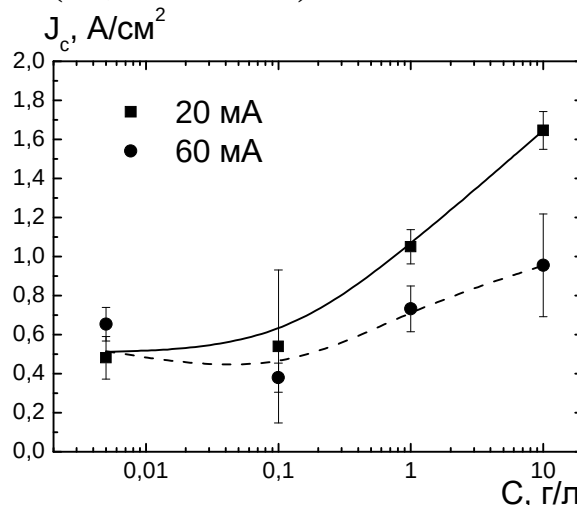


Рис. 2. Плотность электрического тока в катодной привязке разряда.

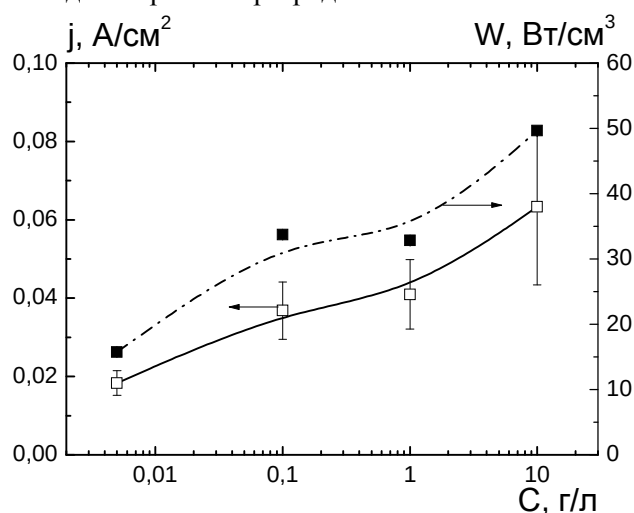


Рис. 3. Плотность электрического тока в положительном столбе разряда и удельная мощность, $I_p = 40$ мА. Также, увеличение концентрации ведет к увеличению плотности тока, однако

интенсивность излучения компонента, источником которого может служить только раствор, снижается. Все это позволяет склониться к мысли, что все же за изменение интенсивности излучения гидроксил-радикалов отвечают не изменения в скоростях процессов переноса из раствора, а изменения в скоростях возбуждения рассматриваемого состояния.

Интенсивности излучения линий атомов кислорода и водорода (рис. 4, 5), которые, очевидно, являются фрагментами ОН, демонстрируют схожие с интенсивностью излучения полосы самого радикала закономерности.

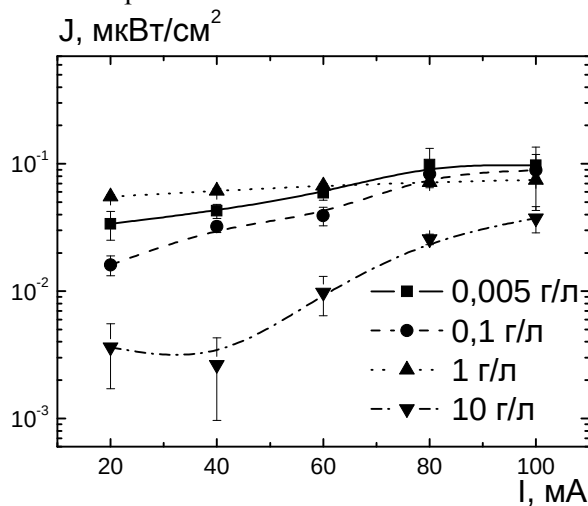


Рис. 4. Интенсивности излучения H_{α} (656,4 нм $2p^2P^0 - 3d^2D$).

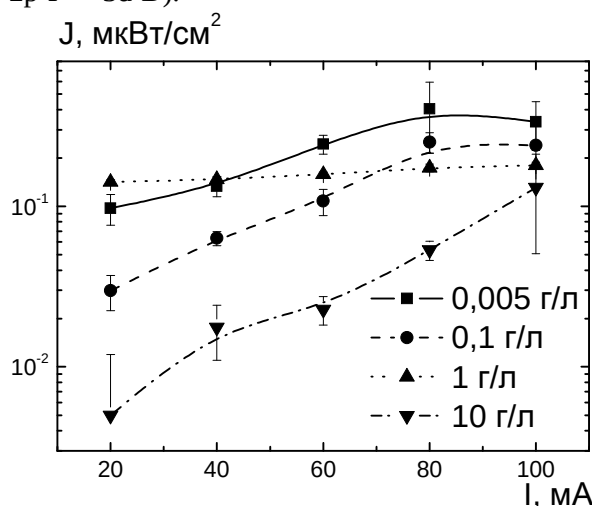


Рис. 5. Интенсивности излучения О (777,4 нм $3s^5S^o \rightarrow 3p^5P$).

Отдельную группу составляют интенсивности излучения КВМ NO и N_2 , на токовых зависимостях которых можно видеть более или менее ярко выраженный экстремум (рис. 6, 7). В качестве гипотезы, объясняющей экстремальный характер наблюдаемых зависимостей интенсивности излучения КВМ могут служить следующее соображение. В предположении, что наряду с каналом

излучательной рекомбинации КВМ, вклад в тушение этих возбужденных молекул вносит и канал с участием возбужденных гидроксил радикалов, рост содержания последних которых в газовой фазе (рис. 1), усиливая скорость безизлучательного “тушения” колебательно-возбужденных молекул, вполне может привести к появлению экстремального характера зависимостей рис. 6, 7. Отметим дополнительно, что в пределах случайной погрешности измерений говорить о какой-либо выраженной концентрационной зависимости обсуждаемых интенсивностей, сложно.

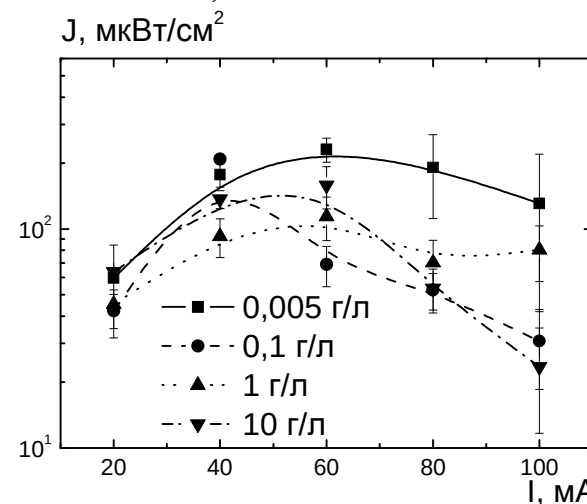


Рис. 6. Интенсивности излучения полосы NO (246,1 нм $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$).

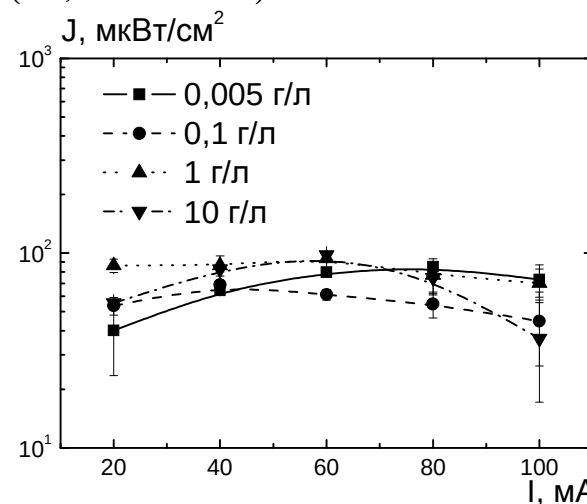


Рис. 7. Интенсивности излучения полосы N_2 (337 нм $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$).

Полученные нами значения колебательной T_v и вращательной температуры T_{rot} КВМ азота в состоянии ($C^3\Pi_u$) показаны на рисунке 8. Рост тока приводит к увеличению вращательной температуры, использование более концентрированных растворов снижает её. Колебательная температура слабо зависит как от параметров разряда, так и от концентрации раствора. По величине, и по характеру

закономерностей, температуры близки и измеренным ранее на растворе сульфанола [2].

усиливается, обеспечивают поддержание самостоятельного разряда.

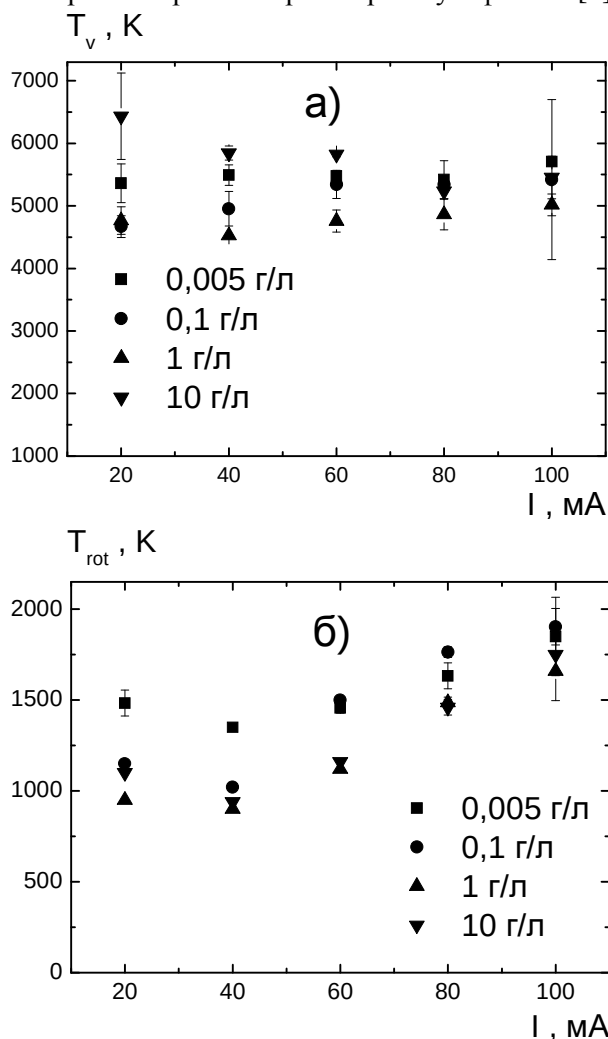


Рис. 8. Зависимости колебательной (а) и вращательной температур (б) N_2 ($C^3\Pi_u$).

Катодное падение потенциала U_c снижается с ростом концентрации раствора в пределах от 600 до 400 В, а напряженность электрического поля E в положительном столбе разряда в пределах погрешности эксперимента остается практически неизменной и составляет порядка 800-850 В/см. На 9 приведена зависимость приведенной напряженности электрического поля E/N как функция концентрации раствора. Её значения линейно уменьшаются с ростом концентрации раствора в диапазоне 8 -16 Td. Отметим, что как по порядку значений, так и по характеру изменений трех перечисленных величин, они практически идентичны таковым для разрядов над другим анионным ПАВ – сульфанола [2]. Также следует сказать, что остается открытым вопрос, как такие малые поля, даже в присутствии легкоионизирующей добавки в виде атомов натрия, излучение которых в растворе существенно (рис. 10), и с ростом как тока разряда, так и концентрации раствора,

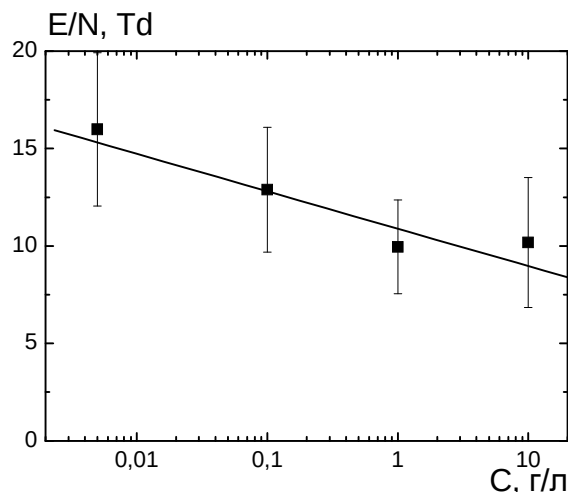


Рис. 9. Приведенная напряженность электрического поля как функция концентрации исходного раствора, $I_p = 40$ mA

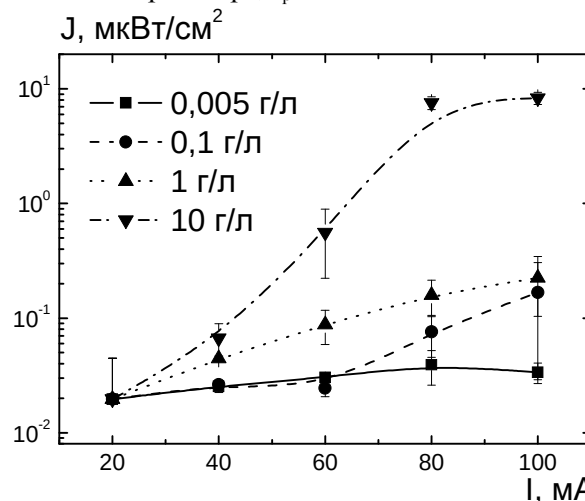


Рис. 10. Интенсивности излучения Na (589 nm $3d^2D \rightarrow 4s^2P^\circ$)).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 14-02-01113 А, № 14-02-31242 мол_а.

Библиографический список

1. Бобкова Е.С., Рыбкин В.В. // *Теплофизика высоких температур*. 2013. Т. 51. No 6. с.825.
2. Шутов Д.А., Коновалов А.С., Дроник В.Д // *Теплофизика высоких температур*. 2014. Т. 52. No 5. 10.7868/S0040364414050184.
3. Шутов Д.А., Коновалов А.С., Исакина А.А., Бобкова Е.С. // *Химия высоких энергий*. 2013. Т 47. No 4. с.323;

Импульсный плазмохимический реактор на основе установки «Плазменный фокус»

Impulse plasma chemical reactor based on "Plasma-Focus" set-up

Колокольцев В.Н., Боровицкая И.В., Силин П.В.*, Никулин В.Я.*,
Перегудова Е.Н.*

Kolokol'tsev V.N., Borovitskaya I.V., Silin P.V., Nikulin V.Ya.*, Peregudova E.N.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119991 Москва, Ленинский пр., д.49, E-mail: vkolokolthev@mail.ru*

** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,*

119991 Москва, Ленинский пр., д.53, E-mail: vnik@sci.lebedev.ru

Ability to use plasma Focus (PF) installations as a pulse plasma chemical reactor is considered. Experiments were performed on the installation PF-4 in the Lebedev Physical Institute. Films of basic copper carbonate, cuprous oxide and copper hydrides were obtained with a copper sputtering in an atmosphere of deuterium plasma.

Введение

Известно, что установки типа Плазменный фокус (ПФ) являются генераторами высокотемпературной импульсной термоядерной плазмы [1]. В настоящее время наметилась тенденция использования этих установок для модификации свойств различных материалов, а также моделирования процессов воздействия высокотемпературной плазмы на первую стенку реакторов типа «Токамак» [2, 3]. В данной работе рассматривается другое направление использования этих установок – это напыление тонких пленок материалов при протекании газо- и твердотельных плазмохимических реакций на поверхности мишени из распыляемого вещества под воздействием мощных импульсных плазменных потоков. Вопросы модификации внутренних полостей труб и металлических поверхностей на установках ПФ рассматривались ранее [4, 5].

Результаты и их обсуждение

Эксперименты проводились на установке ПФ-4 (ФИАН). Плазмообразующим газом являлся дейтерий при давлении в камере ~4 Торр. Запасаемая энергия в конденсаторной батарее составляла ~3,6 кДж. При длительности импульса электрического разряда ~50 нс вкладываемая мощность составляла $\sim 10^8$ - 10^{10} Вт/см². Скорость плазменной струи была равна $(1\div 4)\cdot 10^7$ см/с.

На рис.1 представлена конструкция импульсного плазмохимического реактора на основе установки ПФ-4. В вакуумную камеру (8) устанавливаются дополнительные экраны (4) из дуралюмина с целью исключения попадания атомов примесей, летящих с анодного узла (5-7).

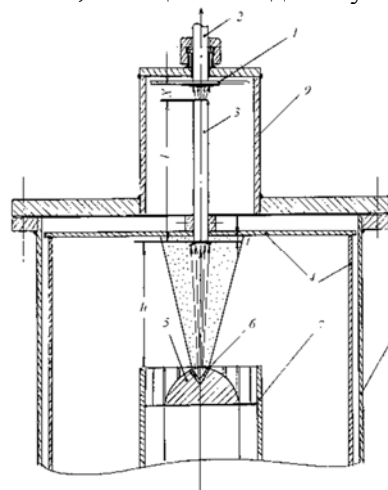


Рис. 1. Схема напыления пленок на установке Плазменный фокус: 1 - подложка; 2 - держатель образца; 3 - трубка; 4 - экраны из дуралюмина; 5 - медный анод; 6 - вольфрамовая вставка; 7 - медный катод; 8 - вакуумная камера; 9 - камера плазмохимического реактора.

На верхней части экрана устанавливается полая трубка-мишень (3) из распыляемого материала. Сечение трубки и ее длина подбираются из условий оптимального взаимодействия центральной области плазменной струи с материалом мишени. Верхняя часть вакуумной камеры (9) является

зоной плазмохимического реактора; меняя плазмообразующие газы и материал мишеней можно получать различные газо- и твердофазные вещества.

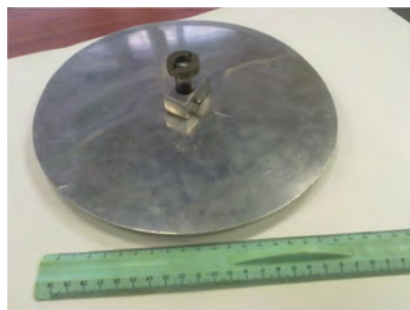
Ранее выполненные эксперименты с плазмообразующим газом азотом и плоскими мишенями из титана на установке ПФ-4 позволили получать тонкие композиционные пленки Ti, TiN и TiO₂ [6, 7]. Однако в пленках содержалась значительная концентрация примесей: Cu, W, C и ряд других, поступающих с анодного узла установки, поэтому для уменьшения содержания примесей в пленках ранее предложенная схема напыления была изменена (рис. 1). Область формирования плазмы и плазмохимического реактора были отделены экранами (4). Таким образом представлялась возможность получать более чистые пленки на различных подложках, регулируя расстояние до подложки (x), длину трубки (1), а также расстояние от среза трубки до анода установки (h). Вынос трубки (t) над

поверхностью экрана позволяет избежать попадание паров материала экрана в трубку – мишень.

Общий вид устройства для напыления пленок в плазмохимическом реакторе представлен на рис. 2 (а, б). С помощью предлагаемого устройства на алюминиевой подложке в плазмообразующем газе дейтерии и медной трубке была получена тонкая пленка основного карбоната меди ($\text{Cu}_2(\text{OD})_2\text{CO}_3$) зеленого цвета (1) и пленка закиси меди (Cu_2O) красно-бурого цвета (2) (рис. 3а). При напылении пленки при тех же условиях на медную пластину (рис. 3б) образуются гидриды меди голубого цвета (1) в центре зоны напыления и формируется ореол из свежесажженной меди и закиси меди (2). При этом на пленках отсутствуют следы углерода, который всегда присутствует в пленках при напылении на плазменной установке.

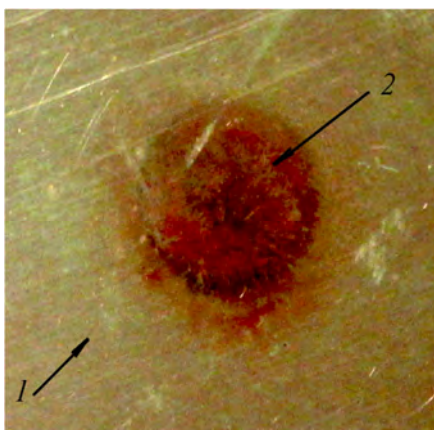


а

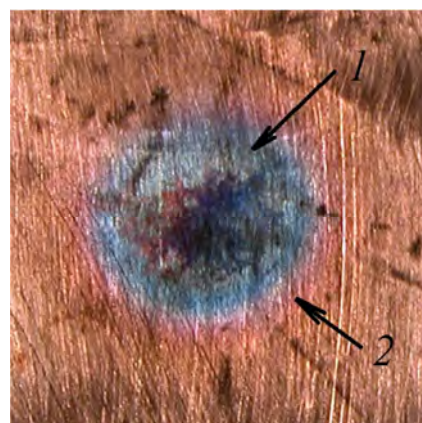


б

Рис. 2. Общий вид устройства для напыления пленок в плазмохимическом реакторе: а - вид снизу; б - вид сверху.



а



б

Рис. 3. Напыление пленок в дейтериевой плазме через медную трубку. а - на алюминиевую подложку; б - на медную подложку.

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность напыления тонких пленок различного состава на подложки в предлагаемом импульсном плазмохимическом реакторе на основе установки Плазменный фокус.

Библиографический список

1. Ivanov V.D., Kochetov V.A., Moiseeva M.P., Palkin A.A., Svirskii E.B., Terentiev A.R., Filippov N.V., Filippova T.I., Veretennikov V.A., Vyskubov V.P., Gribkov V.A., Dubrovskii A.V., Isakov A.I., Kalachev N.V., Kozlova T.A., Korzhavin V.M., Krokhin O.N., Nikulin V.Ya., Semenov O.G., Silin P.V., Suvorov V.A., and Cheblukov Yu.N. // *In Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research*, IAEA, Vienna. **1981**. P. 161-176.
2. Gribkov V.A., Pimenov V.N., Ivanov L.I. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. **2003**. V.36. P.1817-1825.
3. Пименов В.Н., Грибков В.А. // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*. Гл. редактор серии акад. В.Е. Фортов. Сер. Б. Т. IX-3. Радиационная плазмодинамика (под ред. В.А.Грибкова). М.: ЯНУС-Кб **2008**. С.373-391.
4. Пименов В.Н., Демина Е.В., Масляев С.А. и др. // *Перспективные материалы*. **2007**. №2. С.48-56.
5. Патент №2479668. Российская Федерация. Заявка №2011139822/02 от 03.10.2011. Опубликовано: 20.04.2013, бюлл.№11.
6. Колокольников В.Н., Боровицкая И.В., Сиротинкин В.П. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. **2013**. №5. С.18-25.
7. Патент №134931. Российская Федерация. Устройство для напыления пленок на подложки. Заявка №2013113318/02 (019750) от 26.03.2013.

Новые возможности генерации стационарной плазмы с помощью лазеров ближнего ИК-диапазона

New possibilities for stationary plasma generation by means of near-IR band lasers

Зимаков В.П., Кузнецов В.А., Соловьев Н.Г., Шемякин А.Н., Шилов А.О., Якимов М.Ю.

Zimakov V.P., Kuznetsov V.A., Solovyov N.G., Shemyakin A.N., Shilov A.O., Yakimov M.Yu.

*Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского,
119526, Москва, пр-кт Вернадского, 101, кор.1
E-mail: yakimov@lantanlaser.ru*

The paper represents recent studies of continuous optical discharge (COD) sustained in high pressure rare gases by fiber Yb lasers. First, it was found that threshold laser power for sustaining COD by $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ laser radiation in high pressure Xe (tens watts) and Ar (hundreds watts) appeared to be considerably lower than could be expected, close or comparable to that for $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ radiation of CO₂ lasers. This result revealed the important difference of plasma absorption mechanisms in mid- and near-IR bands. Then COD at $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ was found to be stable in a wider range of F-numbers (f/d) of the laser beam focusing system, which indicates lower influence of laser beam refraction. Detailed investigation of the refraction mechanisms revealed plasma bistability effect, not previously observed in experiments with COD. Original results on COD plasma characteristics in high pressure argon and xenon obtained from recent experiments with ytterbium fiber lasers are also presented.

Введение

Непрерывный оптический разряд (НОР), в котором плотная плазма поддерживается за счёт поглощения непрерывного лазерного излучения, в настоящее время является одним из нескольких способов (и, возможно, самым эффективным и удобным из них) получения стационарной плазмы с температурой 20-25 кК в лабораторных условиях при атмосферном давлении и выше. Явление НОР было теоретически предсказано и впервые получено в эксперименте в Институте проблем механики им. А. Ю. Ишлинского в 1969-1970 [1-2].

Обзор основных результатов теоретического и экспериментального изучения НОР, проводимого с тех пор, можно найти в [3- 4]. По мере того, как с развитием непрерывных лазеров высокой мощности, главным образом СО₂-лазеров, возросли возможности получения НОР, экспериментальным путём были найдены основные характеристики НОР и условия его поддержания, развивались методы диагностики плазмы НОР, были созданы теоретические модели для вычисления условий поддержания и характеристик НОР в различных условиях. Однако, несмотря на успехи в изучении и понимании НОР, его производственное и технологическое применение до последнего

времени было ограничено высокой стоимостью эксплуатации, а также относительно низким КПД СО₂-лазеров высокой мощности.

В настоящее время мы наблюдаем быстрый прогресс технологии твердотельных лазеров. Сочетание характеристик современных серийных мощных твердотельных лазеров [6] превосходит лучшие образцы газовых лазеров, в течение многих лет широко и успешно применявшихся в промышленности и научных исследованиях. Сейчас доступны непрерывные лазеры с выходной мощностью свыше 10 кВт, в том числе одномодовые лазеры большой яркости. Полный КПД волоконных лазеров высокой мощности может достигать 20% или даже 30%, а полупроводниковых лазерных модулей до 50%.

На данный момент, кроме нескольких первых публикаций авторов данной статьи, известны весьма немногочисленные сообщения о возможности поддержанию НОР излучением лазеров на длине волны около 1 мкм [5, 16]. Тем не менее, с учетом сказанного выше эта возможность очень интересна с точки зрения расширения области реального технического применения НОР и возобновления интереса к его исследованиям.

В этой статье приводятся оригинальные результаты, полученные авторами в экспериментах по поддержанию НОР волоконными иттербиевыми лазерами в инертных газах при давлении от 3 до 25 бар.

Поддержание НОР в ксеноне с помощью волоконного Yb-лазера

Предварительные оценки мощности лазера, необходимой для поддержания НОР, были сделаны для ксенона при высоком давлении. Ксенон благодаря своей низкой теплопроводности и низкому потенциалу ионизации является оптимальным газом для поддержания НОР. Оценку минимальной мощности поддержания НОР можно дать, основываясь на упрощённом рассмотрении баланса энергии плазмы при лазерном нагреве [7]. Сфокусированный лазерный луч при $\lambda = 1,07$ мкм имеет диаметр от нескольких до нескольких десятков микрон в зависимости от параметров фокусирующей линзы и характеристик луча [6]. При мощности, близкой к пороговой, плазма локализуется в области фокуса, где её размеры малы, и лучистые потери, пропорциональные её объёму, также малы. Поглощение лазерного излучения тоже мало просто из-за того, что малы размеры плазмы, так что выполняется приближение малого поглощения. Поэтому формула для пороговой мощности НОР может быть записана в теплопроводностном виде

$$P_t = \frac{2p \times \Theta(T)}{m_l(T)} \quad (1)$$

где $\Theta(T)$ – потенциал потока тепла при некоторой характерной температуре плазмы T , определяемой потенциалом ионизации [7]. Величину $\Theta(T)$ можно найти, зная температурную зависимость коэффициента теплопроводности для равновесной ксеноновой плазмы, когда главную роль играет электронная составляющая теплопроводности [8]. Зависимость $\mu_\lambda(T)$ можно оценить по формуле Унзольда-Крамерса [9], описывающей процессы поглощения в свободно-свободных и связанно-свободных электронных переходах, и не принимающей во внимание поглощения за счёт связанно-связанных переходов.

Таким образом, можно найти, что в ксеноне на длине волны около 1 мкм в диапазоне давлений 10-20 бар оценка пороговой мощности варьируется от 300 до 500 Вт, уменьшаясь с ростом давления. Если обратиться к более подробным вычислениям μ_λ для непрерывного спектра [10-12] при давлении 15 бар и длине волны 1,07 мкм, также получится около 500 Вт, что соответствует $\mu_\lambda \approx 0,5 \text{ см}^{-1}$.

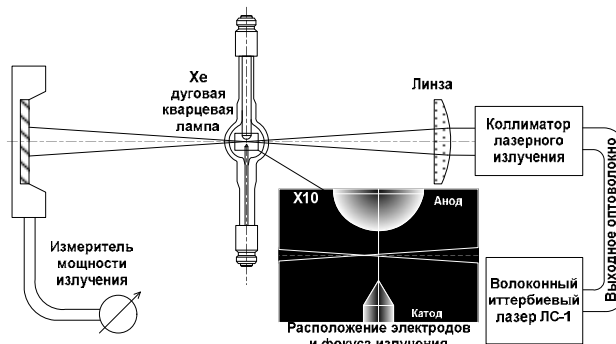


Рис.1. Экспериментальная схема для поддержания НОР и измерения его характеристик.

В эксперименте использовался волоконный иттербиевый лазер ЛС-1 [6], предоставленный НТО «ИРЭ-Полус». Схема эксперимента показана на рисунке 1. Максимальная непрерывная мощность лазера 1 кВт в смешанной моде третьего порядка, центр полосы излучения $\lambda = 1,07$ мкм, ширина от 2 до 5 нм в зависимости от мощности. Параметр фокусировки луча $F = 7$.

Стабильная плазма НОР зажигалась от электрической дуги и существовала неограниченное время после выключения дуги за счёт поглощения части падающего на нее лазерного излучения, если мощность лазерного излучения превышала пороговое значение, оказавшееся равным 50 Вт, на порядок меньше вычисленного по формуле 1. При этом давление в лампе за счёт ее нагрева изменялось в диапазоне 14-18 бар. Плазма находилась в сходящейся части сфокусированного лазерного луча, её задняя граница была расположена вблизи точки фокуса. Форма плазмы приблизительно соответствовала форме поверхности равной интенсивности поддерживающего её луча (см. рисунок 2).

Размеры плазмы были измерены по распределению яркости её изображения, полученного в узкой спектральной области, не содержащей сильных линий. Доля мощности лазерного излучения, поглощённого плазмой, возрастала с увеличением мощности, стремясь к 30%. Коэффициент поглощения, определяемый по закону Ламберта-Бэра, составлял в среднем 3 см^{-1} , т.е. был на порядок выше вычисленного по формуле Унзольда-Крамерса.

Плотность рассеивающейся в плазме мощности лазерного излучения достигала 3 МВт/см^3 . Доля излучаемой плазмой мощности составляла 50-60% от поглощённой мощности лазера. Оставшаяся мощность выводилась из объёма плазмы за счёт теплопроводности и конвекции.

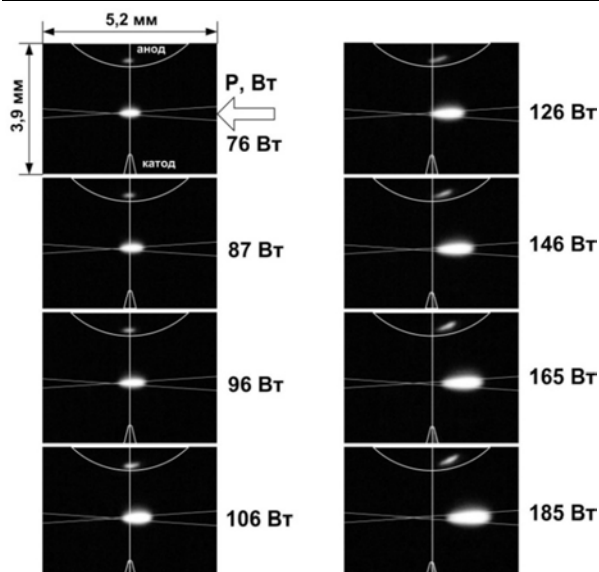


Рис.2. Положение и размеры НОР в зависимости от мощности поддерживающего его излучения волоконного иттербиевого лазера. Линиями обозначены границы электродов лампы, лазерного луча, а также середина кадра.

О механизмах высокого поглощения лазерного излучения в плазме

Долгое время – с тех пор, как НОР был впервые получен с CO_2 -лазером ($\lambda=10.6$ мкм) – считалось, что лазеры ближнего инфракрасного диапазона ($\lambda \approx 1$ мкм) невозможно использовать для эффективного поддержания НОР из-за низких коэффициентов поглощения лазерного излучения, а значит – высоких пороговых мощностей [7, 9]. Этот тезис подтверждался экспериментальными данными, полученными для так называемых волн лазерного (или светового) горения, поддерживаемых излучением мощных неодимовых импульсных лазеров в воздухе при атмосферном давлении [15]. В этом случае связанно-связанные переходы не вносят вклада в поглощение лазерного излучения, и коэффициент поглощения на длине волны 1,06 мкм оказался в 200 раз меньше, чем при 10,6 мкм, что подтверждает прогноз, сделанный по формуле Унзольда-Крамерса [9].

В случае ксенона под высоким давлением высокие коэффициенты поглощения невозможно объяснить только свободно-свободными и связанно-свободными переходами. Как видно из сравнения оценок пороговой мощности в предыдущем параграфе с экспериментальными данными, поглощение определяется главным образом внутриатомными связанно-связанными переходами между энергетическими уровнями верхних возбужденных состояний ксенона 6s-6р. Спектральный диапазон лазера близок к

спектральным переходам ксенона 1,053, 1,071, 1,076, 1,084 и 1,090 мкм. Единственный из этих переходов, попадающий в диапазон лазера ($\lambda=1,071$ мкм), является одновременно и самым слабым. Сильные линии вблизи диапазона лазера ($\lambda=1,053$ мкм и $\lambda=1,090$ мкм) могут участвовать в поглощении за счёт своих крыльев [13]. Последнее предположение подтверждают наши наблюдения: спектр излучения лазера не изменяется после прохода через поглощающую плазму. По мере увеличения давления и температуры линии испускания и поглощения уширяются из-за столкновений и эффекта Штарка, так что с ростом давления участие линий в поглощении становится более заметным.

Пороговая мощность поддержания НОР

Более детальные исследования поддержания НОР при длине волны 1,07 мкм проводились с одномодовыми непрерывными волоконными иттербиевыми лазерами YLS-200-SM и YLR-150-1500-QCW, также предоставленными НТО «ИРЭ-Полнос», с выходным лучом по свойствам близким к Гауссову пучку ($M^2 = 1.1$). Выходная мощность этих лазеров могла меняться от 0 до 250 Вт в непрерывном режиме и до 1500 Вт в режиме миллисекундных импульсов, что с точки зрения установления теплового баланса плазмы НОР практически соответствует непрерывному режиму.

НОР исследовался либо внутри герметичного кварцевого корпуса стандартных дуговых ксеноновых ламп при давлениях от 10 до 24 бар, либо в колбе перезаполняемой дуговой лампы, заполнявшееся ксеноном или аргоном до определенного давления. Лазерное излучение фокусировалось внутри колбы при помощи оптических систем с различным параметром $F=f/d$, где f – эквивалентное фокусное расстояние, а d – эквивалентный диаметр луча. Значение F определяет угол раствора конуса, в котором находится 86% мощности сходящегося луча, $\alpha = \arctg(1/F)$, что является важной характеристикой, оказывающей сильное влияние на свойства НОР. В опытах использовался диапазон значений F от 3 до 15, так что можно считать, что $\alpha \approx 1/F$ с точностью не хуже 3%.

В первую очередь в экспериментах определялась зависимость пороговой мощности от давления газа p . В ходе отдельного эксперимента кварцевая колба нагревалась дуговым разрядом. Затем, после зажигания НОР, дуга выключалась, и пороговая мощность поддержания НОР достигалась либо уменьшением мощности лазера при почти постоянном давлении, либо постепенным уменьшением давления, например, за счет

охлаждения лампы, при постоянной мощности. После погасания НОР определялись мощность лазерного излучения и давление газа, при которых это произошло.

Результаты измерений пороговых значений мощности излучения для поддержания НОР в ксеноне, определенные в диапазоне давлений от 3 до 24 бар, интерполировались функцией

$$P_t^{Xe}(p) = \frac{7700}{p^2} + 7 \text{ Вт.} \quad (2)$$

Аналогично для аргона в диапазоне $p = 5-16$ бар получено:

$$P_t^{Ar}(p) = \frac{26000}{p^2} + 240 \text{ Вт.} \quad (3)$$

В эксперименте с ксеноном стабильный НОР не существовал для $F=15$ и $p>16$ бар при горизонтальном положении оптической оси. При этом можно было наблюдать движение плазмы вдоль луча, периодически начинавшееся от инициировавшего ее дугового разряда. В этом случае при выключении дуги плазма гасла.

Видно, что реальная пороговая мощность в ксеноне при $\lambda = 1,07$ мкм оказалась более чем на порядок меньше приведённых выше теоретических оценок. Также при $p>16$ бар пороговая мощность поддержания НОР излучением $\lambda = 1,07$ мкм оказалась меньше 37 Вт, т.е. меньше соответствующих значений для CO_2 -лазеров $\lambda = 10,6$ мкм [14]. Для НОР в аргоне пороговая мощность оказалась в 4-5 раз ниже теоретических оценок по формуле Унзольда-Крамерса (а коэффициент поглощения лазерного излучения примерно во столько же раз выше), но в изученном диапазоне давлений в 5-10 раз выше соответствующих значений для поддержания НОР излучением CO_2 -лазера [14].

Можно показать, что наблюдаемая разница теоретических и экспериментальных значений пороговой мощности и, соответственно, коэффициента поглощения лазерного излучения устраняется при учете поглощения в связанно-связанных электронных переходах систем уровней 4s-4p аргона и 6s-6p ксенона.

Форма и бистабильность плазмы

Форма плазмы, поддерживаемой гауссовым пучком, примерно соответствовала поверхности равной интенсивности в сфокусированном гауссовом пучке. Значение интенсивности

лазерного излучения на условной поверхности НОР находилось в пределах 100-1000 кВт/см² и уменьшалось с ростом мощности лазера и размеров плазмы. При стабильных условиях размеры плазмы росли пропорционально мощности лазера, доля поглощаемой мощности лазерного излучения также постоянно возрастала, достигая значений 75-80%.

С увеличением давления или параметра фокусировки условия стабильности нарушаются. В экспериментах давление менялось из-за нагрева и охлаждения герметичного корпуса лампы. Нестабильное или бистабильное поведение плазмы наблюдалось при повышенном давлении, когда мощность излучения была достаточно велика или колба лампы была предварительно сильно нагрета дуговым разрядом.

Обычно наблюдались два характерных локально стабильных состояния плазмы – «длинная» плазма с высоким поглощением лазерного излучения, или «короткая» плазма с низким поглощением (рисунок 3). На рисунке 4 показаны обобщённые параметры плазмы НОР, зависящие от параметра фокусировки. При $F<6$ и $F>10$ мы наблюдаем состояния только «длинной» или только «короткой» плазмы соответственно. В области бистабильности (заштрихована) плазма может существовать в одном из двух состояний, переходя из одного в другое при изменении давления или темпера-

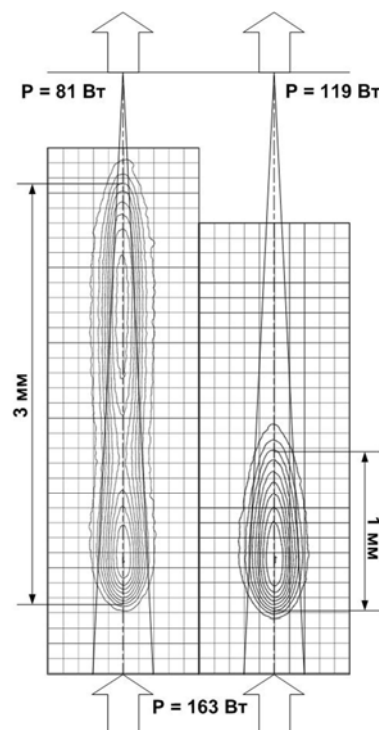


Рис.3. «Длинная» и «короткая» плазма в ксеноне $p = 20$ бар, $F = 10$. Представлены линиями равной яркости изображения плазмы.

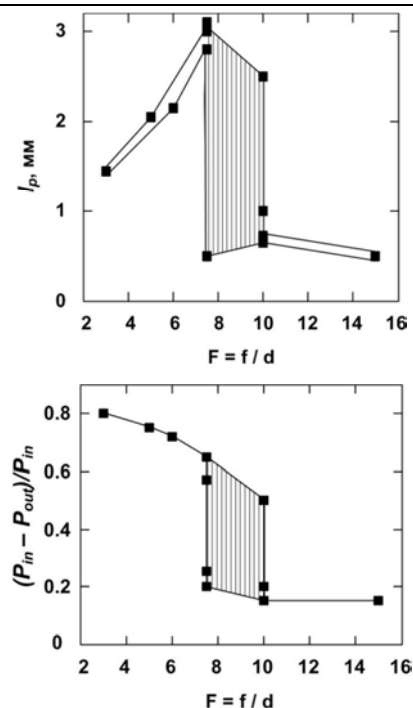


Рис. 4. Длина плазмы НОР l_p и доля поглощенной плазмой лазерной мощности $(P_{in} - P_{out})/P_{in}$ в зависимости от $F = f/d$ в ксеноне при давлении 18-20 бар, $P_{in} = 150$ Вт.

туры, или искусственно при небольшом, но резком изменении мощности лазера или перемещении точки фокуса.

Причиной бистабильности плазмы при определённых значениях параметра фокусировки может быть рефракция лазерного луча на градиентах коэффициента преломления, вызванных изменением плотности, как нейтрального газа, так и свободных электронов в плазме - эффект, подробно изученный для НОР, поддерживаемого излучением CO_2 -лазера с длиной волны 10,6 мкм [17-22].

Чтобы подтвердить вычисляемую теоретически [21, 22] зависимость преломления лазерного луча в определённых условиях, мы

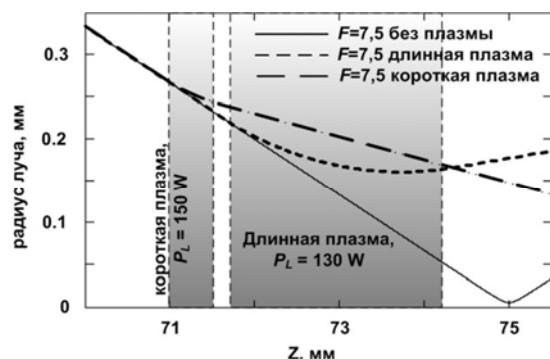


Рис. 5. Теоретическая модель преломления лазерного луча в «длинной» и «короткой» плазме. Показано изменение радиуса луча в зависимости от расстояния от линзы Z .

сравнили вычисленные значения диаметров преломлённого луча после «длинной» и «короткой» плазмы с их реальными значениями, измеренными экспериментально стандартным оборудованием для анализа пространственной структуры лазерного луча.

На рисунке 5 показаны результаты таких вычислений для реальных случаев «длинной» и «короткой» плазмы, так что можно представить, как меняется радиус луча при распространении без плазмы (сплошная линия), с «короткой» плазмой (штрих-пунктир) и «длинной» плазмой (пунктир). Зоны, занятые плазмой (затенены), определены для расчета как области с параболическим профилем электронной составляющей показателя преломления. Передняя и задняя границы раздела областей горячего и холодного газа рассматривались как сферические поверхности, определяемые условиями баланса теплопроводности и конвекции, а их действие рассматривалось как действие сферической поверхности линзы.

На рисунке 6 сравниваются вычисленные и измеренные значения радиусов лазерного луча, определенные по уровню $1/e^2$ от максимальной интенсивности, на различном расстоянии от фокусирующей линзы после прохождения плазмы. Измеренные профили луча за плазмой являются усреднёнными, однако можно видеть соответствие между ними и вычисленными значениями радиуса прошедшего через среду, моделирующую плазму, гауссова пучка. В ходе экспериментов обнаружилось, что бистабильное поведение плазмы НОР проявляется при $F > 7$. Основываясь на расчётной модели, можно показать, что при $F > 7$ появляется локальный минимум диаметра луча – либо внутри плазмы, либо близко к её задней границе. Это может привести к нестабильности заднего фронта «длинной» плазмы с последующим переходом в «короткое» состояние.

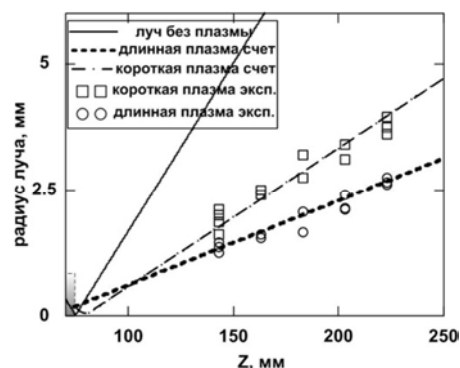


Рис. 6. То же, что и на рисунке 5, в сравнении с данными измерений диаметра преломлённого лазерного луча на различных расстояниях от линзы после «длинной» и «короткой» плазмы.

Почему после этого перехода «короткая» плазма может стабилизироваться и не переходить обратно в «длинное» состояние? На наш взгляд, причина может быть в рефракции на границе между холодным газом и горячим, окружающим ионизованную область разряда. Преломление на границе области горячего газа является доминирующим эффектом в случае «короткой» плазмы, как видно на рисунке 5. Радиус сферической области горячего газа в случае «короткой» плазмы мал, так что преломление максимально. В то же время рефракция на свободных электронах в короткой плазме мала.

В случае «длинной» плазмы преломление на границе холодного и горячего газа незначительно по сравнению с рефракцией на плазме: радиус границы горячего газа у «длинной» плазмы пропорционально больше, чем у «короткой». Эта причина представляется достаточной для того, чтобы состояние «короткой» плазмы было локально устойчивым.

Заключение

Появление в последние годы твердотельных лазеров ближнего нового поколения и реализация с их помощью НОР имеет большое значение для дальнейших исследований и применений. В данной работе экспериментально обнаружены и изучены явления, характерные для поддержания НОР на длине волны 1,07 мкм.

Обнаружено, что пороговые мощности поддержания НОР излучением $\lambda = 1,07$ мкм в Хе и Ag при высоком давлении оказались сравнимыми с соответствующими величинами при $\lambda = 10,6$ мкм, что объясняется различием механизмов поглощения излучения ближнего и среднего ИК-диапазона в плазме.

Другой важный результат - стабильность НОР в широком диапазоне параметра фокусировки лазерного луча - объясняется особенностями рефракции излучения $\lambda = 1$ мкм в плазме НОР, которые при определенных условиях приводят к эффекту бистабильности НОР, ранее не наблюдавшемуся.

Работа поддержана грантом РФФИ 13-08-00141.

Библиографический список

1. Райзер Ю.П. // Письма в ЖЭТФ, **1970**, Т. 11, В. 3, С. 195.
2. Генералов Н.А., Зимаков В.П., Козлов Г.И., Масюков В.А., Райзер Ю.П. // Письма в ЖЭТФ, **1970**, Т. 11, В. 9, С. 447.
3. Суржиков С.Т. Физическая механика газовых разрядов // МГТУ им. Баумана, Москва, **2006**.
4. Keefer D.R. // Laser-induced plasmas and applications, Radziemski, L.J., Cremers, D.A., Eds. / Marcel Dekker, NY, P. 169, **1989**.
5. US patent # 7,435,982 // Laser driven light source / Smith D.K., **2008**.
6. Промышленные волоконные иттербиевые лазеры НТО «ИРЭ-Полус»/ http://www.ntoire-polus.ru/products_powerful.html.
7. Райзер Ю. П. Лазерная искра и распространение разрядов // М.:Наука, **1974**.
8. Flesch P. Light and light sources: High intensity discharge lamps / Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2006**.
9. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Долгопрудный, МО, изд. Интеллект, **2009**.
10. Биберман Л.М., Норман Г.Э. // УФН, **1967**, Т. 91, В. 2, С. 193.
11. Янков В.В. // Оптика и спектроскопия, **1963**, Т. 14, №1, С. 29.
12. Gidalevich E., Goldsmith S., Boxman R.L. // Plasma Sources Sci. Technol., **2004**, V. 13, P. 454.
13. Klein L. // Applied Optics, **1968**, V. 7, P. 677.
14. Генералов Н.А., Зимаков В.П., Козлов Г.И., Масюков В.А., Райзер Ю.П. // ЖЭТФ, **1971**, Т. 61, В. 1, С. 1434.
15. Буфетов И.А., Прохоров А.М., Федоров В.Б., Фомин В.К. // Труды ИОФАН. Т. 10 / М.: Наука, **1988**. С. 3.
16. Sperber D., Eckel H.-A., Steimer S., Fasoulas S., //Contrib. Plasma Phys. **2012**, V. 52, P. 636.
17. Глова А.Ф., Лебедев Ф.В., Ярцев В.П. // Квантовая электроника, **1985**, Т. 12, С. 2471.
18. Козлов Г.И., Кузнецов В.А. // Письма ЖТФ, **1994**, Т. 20, С. 197.
19. Райзер Ю.П., Силантьев А.Ю., Суржиков С.Т. // ТВТ, **1987**, Т. 25, №3, С. 454.
20. Будник А.П., Вакуловский А.С., Попов А.Г., Суржиков С. Т. // Математическое моделирование, **1996**, Т. 8, С. 3.
21. Zimakov V.P., Kedrov A.Yu., Kuznetsov V.A., Shemyakin A.N., Solov'yov N.G., Yakimov M.Yu. // SPIE 7913-05, **2011**.
22. Zimakov V.P., Kuznetsov V.A., Shemyakin A.N., Solov'yov N.G., Shilov A.O., Yakimov M.Yu. // SPIE 8600-02, **2013**.

Исследование энергетической цены синтеза озона в ячейках диэлектрического барьерного разряда

Study of energy cost of ozone synthesis in cells of dielectric barrier discharge

Андреев В.В., Васильева Л.А.

Andreev V.V., Vasilyeva L.A.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»
428015, г. Чебоксары, Московский пр., 15, E-mail: andreev_vsevolod@mail.ru

Experiments were carried out in the dielectric barrier discharge cell at atmospheric pressure. On the basis of experimental data processing the energy cost of ozone synthesis was determined.

Введение

Целью работы является исследование возможности снижения энергетической цены синтеза озона в диэлектрическом барьерном разряде (ДБР) за счёт создания в разрядной ячейке оптимальной для реакции синтеза озона конфигурации электрического поля путём подбора геометрических размеров электродов.

Следует отметить, что объёмный, поверхностный и компланарный ДБР представляют интерес не только с точки зрения синтеза озона. В настоящее время интенсивно развиваются технологии, основанные на применении приповерхностной плазмы, генерируемой в разрядных ячейках поверхностного и компланарного барьерных электрических разрядов. Плазменные и плазмохимические технологии могут быть эффективны, в частности, при разработке методов плазменного (так называемого «сухого») травления [1], технологий формирования поверхностных слоев [2], методов направленного изменения физико-химических свойств поверхностных слоев материалов [3– 5]. Также приповерхностная плазма привлекает существенный интерес в создании технологий управления высокоскоростными потоками воздуха, обтекающими движущиеся в воздухе объекты, путём воздействия на характеристики пограничного слоя с помощью электрических разрядов [6, 7]. Кроме того, широкое применение находят плазмохимические реакторы на основе диэлектрического барьерного разряда в качестве промышленных источников озона [8– 13]. Следует отметить, что озон является мощным окислителем, а также обладает высокой способностью уничтожать бактерии, споры и одноклеточные организмы. Небольшие дозы озона оказывают профилактическое и

терапевтическое воздействие (известно, что предельно допустимая концентрация (ПДК) озона в воздухе рабочей зоны составляет 0.1 мг/м³).

При генерировании приповерхностной плазмы в поверхностном диэлектрическом барьерном разряде важное значение имеет создание такой пространственной конфигурации электрического поля, которая оптимальна с точки зрения минимизации энергозатрат на осуществление соответствующего плазменного или плазмохимического процесса [14– 16]. Например, в работе [14] отмечено, что в случае синтеза озона в электрическом разряде в чистом кислороде или в воздухе необходимы свободные электроны лишь определённых энергий от 6 до 12 эВ.

Динамика процессов пробоя и формирования канала микроразряда в поверхностном барьерном разряде в чистом кислороде при атмосферном давлении проанализирована в работе [17]. Здесь показано, что пробой газового промежутка завершается формированием катодного слоя, который как источник электронов поддерживает формирование канала микроразряда над диэлектриком.

Важность геометрии разрядного электрода в виде ряда параллельных полос была отмечена ранее также в работе [18]. В указанной работе в случае высокочастотного поверхностного разряда показано, если расстояние между отдельными металлическими полосами в сетке превышает 5 мм, то возникает инфракрасное излучение. Это свидетельствует о наличии излучения тепла. В то же время, в процессах генерации озона, например, выделение тепла крайне нежелательно, так как с повышением температуры возрастает скорость реакций разложения озона [8, 12].

В данной работе исследована энергетическая цена синтеза молекулы озона в ячейке ДБР.

Эксперимент и результаты

Ячейка ДБР, в которой был проведён эксперимент, представлена на рис. 1. Длина ячейки равна 40 см. В каждой горизонтальной плоскости расположены по 4 алюминиевых провода диаметром 2,5 мм и диаметром сердечника – 1,5 мм (толщина полихлорвиниловой изоляции 1 мм). В каждой вертикальной плоскости расположены по 6 таких проводов. Соседние провода подключены к источнику высоковольтного напряжения с чередующейся полярностью. Эксперименты проводились в воздухе при атмосферном давлении.



Рис. 1. Ячейка диэлектрического барьерного разряда

На рис.2 представлена электрическая схема измерительной цепи.

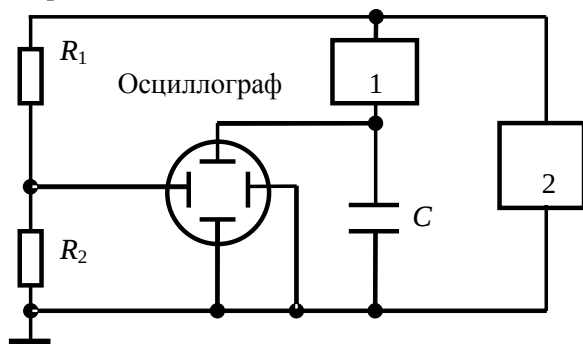


Рис. 2. Электрическая схема измерительной цепи: $R_1 = 150 \text{ Мом}$, $R_2 = 16,5 \text{ Ком}$, $C = 5 \text{ мкФ}$. Здесь 1 – ячейка ДБР; 2 – высоковольтный источник питания

Энергетическая цена синтеза молекулы озона определялась по параллелограмму Менли [19] (см. рис. 3). Активная энергия разряда, выделяющаяся в течение часа, определяется по формуле:

$$W = 3600(R_1/R_2 + 1) \nu a b C \sin \alpha.$$

Здесь ν – частота напряжения, подаваемого на электроды разрядной ячейки; a и b – длины сторон параллелограмма Менли (см. рис.4); α – угол между сторонами a и b параллелограмма.

Энергетическая цена синтеза молекулы озона определялась также по вольт-амперной характеристике (см. рис.5) по методике, предложенной в работе [20].

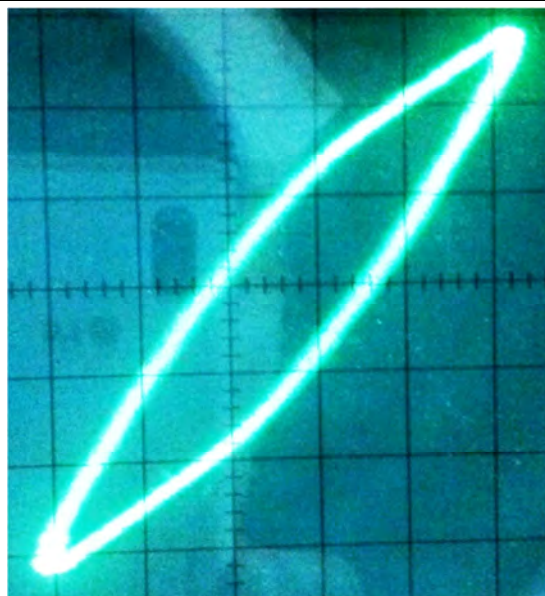


Рис. 3. Параллелограмм Менли при действующем значении напряжения 10 кВ и частоте 50 Гц; масштаб по горизонтали и по вертикали (1 клетка) равен 0,5 В

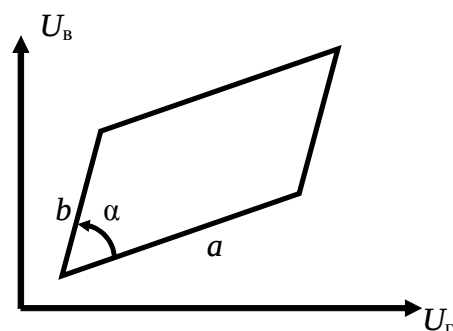


Рис. 4. Стороны параллелограмма Менли

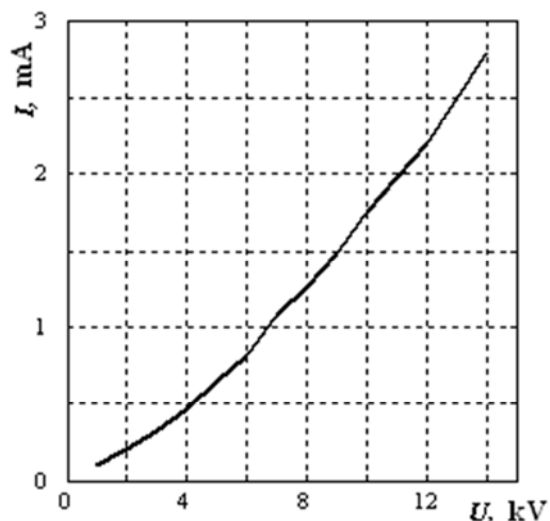


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика ячейки ДБР

Величины энергетической цены синтеза молекулы озона в ячейке ДБР (см. рис.1), полученные в результате обработки экспериментальных данных, представлены на рис.6.

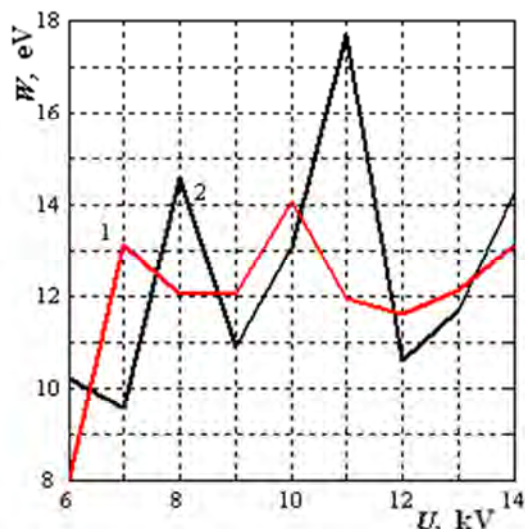


Рис. 6. Зависимость от действующего значения напряжения высоковольтного источника питания (частота 50 Гц) энергетической цены синтеза молекулы озона в ячейке ДБР (рис.1); кривая 2 получена путём определения активной энергии разряда по параллелограмму Менли, а кривая 1 получена по вольт-амперной характеристике по методике, описанной в работе [20]

Заключение

Результаты исследования показывают важность учёта геометрии ячейки поверхностного барьерного разряда для генерации оптимальной пространственно-временной конфигурации электрического поля. В результате можно добиться существенного снижения энергетической цены плазмохимического синтеза.

Результаты представляют интерес, так как барьерный разряд является одним из эффективных способов создания неравновесной плазмы при высоких давлениях для разнообразных технологических применений.

Библиографический список

1. Галперин В.А., Данилкин Е.В., Мочалов А.И. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях: учебное пособие/ под ред. С.П. Тимошенкова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.
2. Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Мышевский И.С., Юркова А.П.// *Известия Самарского научного центра Российской академии наук* **2012**. Т.14. №1(2). С. 577.
3. Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М.: Машиностроение, 2008.
4. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н.// *УФН* **2005**. Т.

175. Вып. 5. С. 515.
5. Погребняк А.Д., Кислицин С.Б., Комаров Ф.Ф. и др.// *Поверхность* **2009**. №1. С. 96.
6. Шибков В.М., Александров А.Ф., Ершов А.П. и др.// *Физика плазмы* **2005**. Т. 31. №9. С. 857.
7. Шибков В.М., Александров А.Ф., Ершов А.П. и др.// *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия* **2004**. №5. С. 67.
8. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998.
9. Андреев В.В., Васильева Л.А., Кравченко Г.А., Пичугин Ю.П., Филиппов В.Г.// *Нелинейный мир* **2009**. Т. 7. №11. С.811.
10. Андреев В.В., Васильева Л.А., Матюнин А.Н., Пичугин Ю.П.// *Прикладная физика* **2011**. №1. С.52.
11. Пичугин Ю.П. Актуальность и эффективность многобарьерных озонаторов// Материалы 25-го Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии», 2003. М. С.36-47.
12. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989.
13. Cieplak T., Yamabe C., Olchowik J.M., Ozonek J.// *Materials Science- Poland* **2006**. V. 24. №4. P.1087.
14. Соколова М.В. // *Электричество* **2011**. №7. С. 15.
15. Kogelschatz U. // *IEEE Transactions on plasma science* **2002**. V. 30. №4. P. 1400.
16. Кривов С.А., Ларин В.С., Соколова М.В., Черненко Л.Л., Егорова М.А. // *Письма в ЖТФ* **2010**. Т. 36. №3. С.68.
17. Гибалов В.И., Ткаченко И.С., Лунин В.В.// *Журн. физ. хим.* **2008**. Т. 82. № 6. С. 1156.
18. Калинин А.В., Козлов М.В., Панюшкин В.В. // *Изв. Академии Наук. Энергетика* **1993**. №4. С.45.
19. Manley T. // *Trans. Electroch. Soc.* **1944**. V.84. P.83.
20. Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В.// *Журн. физ. хим.* **1959**. Т. 33. №5. С. 1042.

Электродинамические характеристики ЭЦР инжектора плазмы CERA-RI-2

Electric-dynamic parameters of ECR injector of plasma CERA-RI-2

Балмашнов А.А., Калашников А.В., Калашников В.В., Степина С.П., Умнов А.М

Balmashnov A.A., Kalashnikov A.V., Kalashnikov V.V., Stepina S.P., Umnov A.M.

Российский университет дружбы народов,

117463 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

E-mail: abalmashnov@rambler.ru

The results of experimental study of spatial parameters of plasma created in a coaxial cavity of plasma injector CERA-RI-2 are presented. The dependences of plasma parameters on mass utilization are determined.

Введение

В настоящее время ЭЦР источники плазмы широко используются в различных областях науки и техники. Реализуемые в них технические решения определяются конкретными процессами, для которых они разрабатываются, и связаны с применением различных конфигураций магнитных полей и типов СВЧ колебаний, что позволяет локализовать области генерации заряженных частиц, их ускорение, накопление, характер пространственного распределения и транспортировку. Одной из проблем, решению которой посвящены исследования в ряде лабораторий мира, является создание ЭЦР плазменных двигателей для различного класса космических аппаратов (плазменных инжекторов) [1]. Для коррекции орбит легких космических аппаратов особое внимание уделяется разработке систем, в которых ЭЦР разряд создается в коаксиальных резонаторах, экстракция ионной компоненты из которых может осуществляться как системой электродов [2], так и применением магнитного сопла [3]. Преимущество использования коаксиальных резонаторов заключается в их компактности, определяющей не только массу инжектора, но и его энергетическую и газовую эффективность.

Исследования, связанные с разработкой такого типа инжектора плазменного потока ведутся в лаборатории физики плазмы РУДН.

В работе [4] нами были представлены результаты тестовых испытаний инжектора CERA-RI состоящего из узкого коаксиального резонатора, пространственные распределения СВЧ электрического (2,45 ГГц) и постоянного магнитного полей в котором обеспечивало ЭЦР взаимодействие в азимутально симметричной

области вблизи его торцевой стенки, и двух сетчатых электродов системы экстракции ионной компоненты. Рабочий газ – аргон.

Параметры плазменного потока формируемого инжекторами существенно зависят от электродинамических характеристик используемого ЭЦР источника плазмы. В связи с этим на модернизированном инжекторе CERA-RI-2 [5] нами были проведены исследования зависимости ионного тока насыщения (I_i) на первый электрод системы экстракции от массового расхода рабочего газа ($\dot{m}$) и величины СВЧ мощности ($P_{ген}$) поступающей в резонатор (см. [5]). В частности было установлено, что при $P_{ген}=20$ Вт и $\dot{m} = 0,2$ мгр/с величина $I_i = 44$ мА, энергетическая цена иона $\mu_p = 460$ эВ/ион, а газовая эффективность $\eta_m=9,4\%$. В инжекторе аналогичного типа (см.[3]) при аналогичном массовом расходе, но при $P_{ген}=47$ Вт величина $I_i = 66,7$ мА, энергетическая цена иона $\mu_p=700$ эВ/ион, а газовая эффективность $\eta_m =13,9\%$. С целью увеличения величины ионного тока в источнике плазмы инжектора CERA-RI-2 и его газовой эффективности электрическим зондом был измерен радиальный профиль ионного тока в области плазменного кольца для $\dot{m} = 0,3$ мгр/с, в соответствии с которым была изготовлена диафрагма с кольцеобразной прорезью и установлена перед первой сеткой системы экстракции. Диафрагма обеспечивала увеличение концентрации атомов аргона в разрядной камере при величине массового расхода газа $\dot{m} = 0,2$ мгр/с и, как следствие, увеличение ионного тока, а также газовой и энергетической эффективности. Было установлено [6], что при наличии диафрагмы и

$\dot{m} = 0,2$ мгр/с величина $I_i = 67$ мА, $\mu_p = 300$ эВ/ион, $\eta_m = 13,6\%$.

Цель данной работы заключалась в определении зависимости поперечных размеров плазменного кольца от массового расхода газа при $P_{ген} = 20$ Вт и изучения возможности варьирования его диаметра.

Описание CERA-RI-2

Схема инжектора представлена на рис.1.

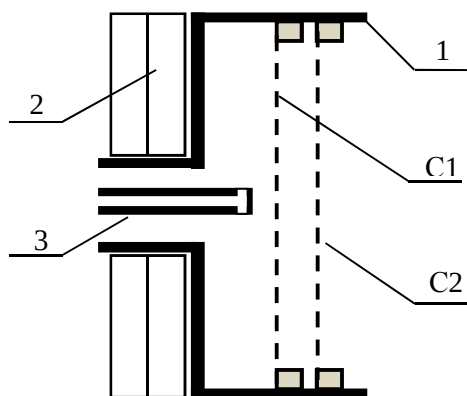


Рис.1. Схема инжектор

1 – корпус коаксиального резонатора, C1 и C2 – сетчатые электроды, 2 – дискообразные магниты, 3 – осевой электрод резонатора

CERA-RI-2 состоит из узкого цилиндрического коаксиального резонатора (1) и сетчатых электродов (C1, C2) с коэффициентом прозрачности 0,7, расположенных на расстоянии 0,5 см друг от друга. Азимутально симметричное магнитное поле создается кольцеобразными магнитами (2). В работе используется магнетронный генератор М-107 ($f = 2,45$ ГГц). СВЧ мощность поступает на осевой электрод резонатора (3), который также служит для ввода рабочего газа (Ar) в резонатор в радиальном направлении. Инжектор соединен с вакуумной камерой (объем $2,9 \cdot 10^4$ см³). С учетом производительности используемого турбомолекулярного насоса (ТМН 500), темп откачки составлял $Q = 4 \cdot 10^5$ см³/с.

Результаты и их обсуждение

Для измерения диаметра плазменного кольца (D) и его ширины (ΔL) использовался электрический зонд способный перемещаться в радиальном направлении. Значения D определялись по максимальному току насыщения в цепи зонда, а ΔL – по уровню 0,5 от максимального тока для данного режима работы инжектора. Было установлено, что при массовом расходе газа $\dot{m} = (0,1 - 0,5)$ мгр/с и $P_{ген} = (20-50)$ Вт диаметр плазменного кольца соответствует области ЭЦР и для конфигурации магнитного

поля используемой ранее в работах [4,5] составляет 4 см. При этом изменение диаметра может быть реализовано вводом цилиндрического электрода из магнитоактивной стали в область расположения дискообразных магнитов (см.рис.2а).

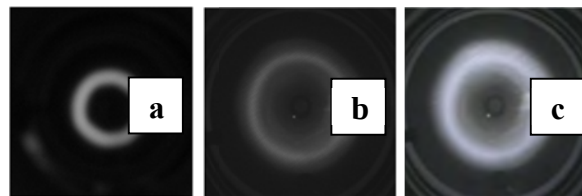


Рис.2. Фотографии плазменного кольца. $P_{ген} = 20$ Вт. **a** – $\dot{m} = 0,1$ мгр/с, $D = 2,3$ см есть коррекция магнитного поля, **b** – $\dot{m} = 0,1$ мгр/с, $D = 4$ см, **c** – $\dot{m} = 0,3$ мгр/с, $D = 4$ см

На рис.3 представлена зависимость ширины плазменного кольца от массового расхода газа для $P_{ген} = 20$ Вт при отсутствии коррекции магнитного поля.

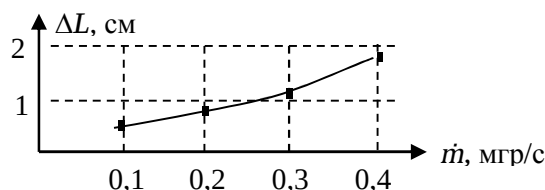


Рис.3. Зависимость ширины плазменного кольца (ΔL) от массового расхода газа ($\dot{m}$)

Результаты измерений будут использованы для оптимизации режима работы инжектора CERA-RI-2 путем подбора размеров диафрагм для выбранной конфигурации стационарного магнитного поля.

Библиографический список

- 33rd International Electric Propulsion Conference (IEPC-2013), Washington, D.C. USA.
- Naoji Yamamoto, Shinya Kondo, Takayasu Kanagawa et al. // VI Int.Conf. "Microwave discharge: fundamentals and applications". Russia, Zvenigorod, 2006. Abstracts, p. 32.
- Julien Jarrige, Paul-Quentin Elias, Felix Cannat, Denis Packan. // IEPC-2013-420.
- Балмашнов А.А. // Тез. док. XL Международной конференции по физике плазмы и УТС. Звенигород, **2013**, с.151.
- Балмашнов А.А., Степина С.П., Умнов А.М. // Прикладная физика **2014**. Представлена к опубликованию.
- Балмашнов А.А., Степина С.П., Умнов А.М. // Успехи прикладной физики **2014**. Представлена к опубликованию.

Влияние стохастических процессов на ЭЦР нагрев в генераторе рентгеновского излучения CERA-RX(C)

The influence of stochastic processes on ECR heating in CERA-RX(C) generator of X-ray radiation

Балмашнов А.А., Калашников А.В., Калашников В.В., Степина С.П., Умнов А.М

Balmashnov A.A., Kalashnikov A.V., Kalashnikov V.V., Stepina S.P., Umnov A.M.

Российский университет дружбы народов,

117463 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

E-mail: abalmashnov@rambler.ru

The results of ECR plasma heating (2.45 GHz) in CERA-RX(C) set-up under randomly pulse electric field (12.5 MHz) are presented. It is found the electron energy spectrum is shifted to the high energy region due to the interaction of the electrons with the pulse electric field.

Введение

Изучение возможности увеличения эффективности нагрева электронной компоненты плазмы в условиях циклотронного резонанса (ЭЦР) представляет как научный, так и практический интерес.

Известно, что при ЭЦР нагреве в условиях отсутствия сбоя фазы взаимодействия, вызванного процессами любого характера и происходящими по случайному закону, которые в дальнейшем мы будем называть стохастическими, основным фактором, ограничивающим рост энергии частиц, является возникающее в результате релятивистского эффекта периодическое изменение фазы взаимодействия электронов с СВЧ электрическим полем и, как следствие этого, пульсации энергии электронов. Этот процесс определяет вид функции распределения электронов, в которой существенная доля частиц находится в низкоэнергетичной области. Компенсация эффекта, связанного с изменением массы электрона, может быть достигнута как пространственным структурированием магнитного поля [1], так и изменением его величины во времени [2].

Стохастические процессы при ЭЦР взаимодействии могут как ограничивать рост энергии частиц, так и способствовать ее увеличению. В реальных условиях сбой фазы взаимодействия может быть следствием столкновений частиц между собой и взаимодействия электронов с флуктуирующими в плазме полями. Практически он также может быть реализован фазовой хаотизацией исходной волны накачки, использованием волноводных

систем с одновременно возбуждаемыми различными типами колебаний [3], а также пульсирующими во времени внешними электрическими и (или) магнитными полями. Результатом действия этих полей в условиях синхронизации пульсаций с частотой изменения энергии электрона вследствие влияния релятивистского эффекта, при определенных условиях, можно ожидать рост энергии частицы, а при пульсациях, реализуемых по случайному закону, как основной эффект, трансформацию функции распределения электронов – обеднение низкоэнергетичной ее области и локализацию большего числа частиц в высокоэнергетичной [4].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование влияния пульсирующего электрического поля на ЭЦР нагрев в пространственно неоднородном стационарном магнитном поле.

Экспериментальная установка

Исследования влияния пульсирующего электрического поля на ЭЦР нагрев проводились на источнике рентгеновского излучения CERA-RX(C). Схема источника представлена на рис.1.

CERA-RX(C) состоит из цилиндрического коаксиального резонатора переменного сечения (1), центральный электрод которого (2) снабжен радиально направленным электродом-мишенью (3) протяженностью 2 мм. Пространственно неоднородное постоянное магнитное поле создается системой дискообразных магнитов (4). Положение области ЭЦР взаимодействия (5) может варьироваться в радиальном направлении. Резонатор возбуждается на частоте 2,45 ГГц через емкостную связь генератора с осевым

электродом резонатора (6). Пульсирующее ВЧ - электрическое поле ($E_{\text{ВЧ}} = E_0[1 + \cos(\omega t + \varphi)]$, частота 12,5 МГц) подавалось непосредственно на осевой электрод.

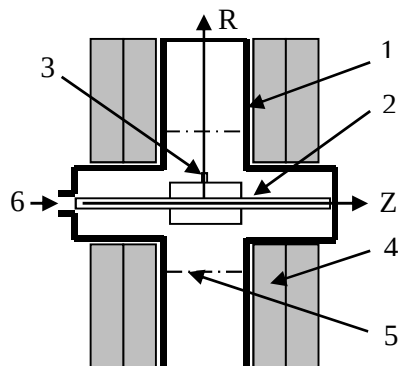


Рис.1. CERA-RX(C)

1 – корпус коаксиального резонатора, 2 – осевой электрод резонатора, 3 – электрод-мишень, 4 – дискообразные магниты, 5 – ввод СВЧ и ВЧ полей.

Амплитуда ВЧ-поля могла варьироваться. В работе использовался турбомолекулярный насос ТМН-500, анализатор спектра Tektronix RSA 6114A (9 kHz – 14 GHz). Регистрация тормозного излучения с электрода-мишени осуществлялась прибором “BRUKER” (SiLi- детектор, диапазон (1 - 60) кэВ). С целью снижения загрузки детектора до 3% использовался алюминиевый фильтр (толщина 2 мм).

В вычислительном эксперименте был использован метод частиц в ячейке.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально было установлено, что эффект влияния ВЧ поля на энергетический спектр ЭЦР электронов носит пороговый характер по его амплитуде. На рис.2 представлены спектры рентгеновского излучения из СВЧ разряда в водороде (давление $9,5 \cdot 10^{-5}$ Торр) при неизменной напряженности СВЧ электрического поля в резонаторе.

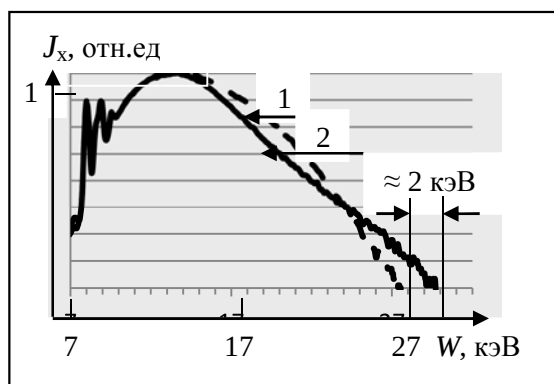


Рис.2. Спектры рентгеновского излучения с электрода-мишени. 1 – $E_0 = 0$ В/см, 2 – $E_0 = 250$ В/см.

Следует отметить, что изменение в энергетическом спектре излучения связано исключительно с наличием ВЧ-пульсаций, т.к. в условиях проводимых экспериментов влияние пульсаций потенциала на осевом электроде резонатора с частотой 2,45 ГГц, способствующих локализации электронов в области ускоряющих фаз ЭЦР-взаимодействия [5], было исключено, при этом наличие на нем постоянного потенциала не приводит к изменению энергетического спектра излучения, а влияет только на его интенсивность [6].

Представленный на рис.3 результат вычислительного эксперимента находится в хорошем соответствии с результатами поведенных измерений.

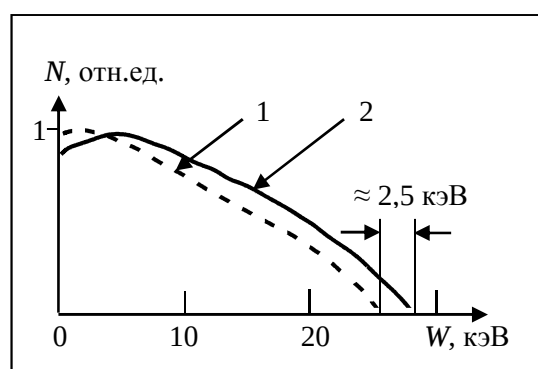


Рис.3. Энергетические спектры ЭЦР электронов при отсутствии (1) и наличии (2) ВЧ-поля.

Вывод

Проведенные исследования показывают возможность изменения энергетического спектра ЭЦР электронов пульсирующими ВЧ-полями.

Библиографический список

1. Faulconer D.W., Liboff R.L. // Phys. Fluids. 1972. V. 15. P. 1831.
2. Andreev V.V. Umnov A.M. // Plasma Sources Science and Technology. 1999. V. 8. P. 479.
3. Антонов А. Н., Буц В. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 69, вып. 11. С. 806.
4. Balmashnov A.A., Stepina S.P., Umnov A.M. // Plasma Physics Reports. 2012. V.38. №13. P. 1053.
5. Balmashnov A.A., Kalashnikov A.V., Kalashnikov V.V., Stepina S.P., Umnov A.M. // Plasma Physics Reports. 2013. V.39. №13. P. 1140.
6. Балмашнов А.А., Калашников А.В., Калашников В.В., Степина С.П., Умнов А.М. // Прикладная физика. 2014. Представлена к публикации.

Программно-аппаратный комплекс для диагностики параметров плазмы и кинетики процессов полимеризации в метане

Software and Hardware set for diagnostics of plasma parameters and polymerization kinetics in methane

Баринов С.М.

Barinov S.M.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
153000, Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7
E-mail: serg_barinov@mail.ru

In this work, we designed the set of equipment and the corresponding software for diagnostics of plasma parameters by Langmuir probe technique and optical emission spectroscopy under the conditions of polymer-forming plasmas. Also, we adjusted the quartz micro-balance method for the investigations of both formation and destruction kinetics for polymer films.

Введение

Плазменная полимеризация (ПП) является сопутствующим явлением при электрических разрядах в органических газах (парах) и их галогензамещенных производных. С одной стороны, ПП является одним из методов получения тонких полимерных пленок, обладающих высокой чистотой и уникальными физико-химическими свойствами [1,2]. С другой стороны, при проведении процессов плазменного травления, ПП может играть роль паразитного фактора, ухудшающего выходные характеристики целевого процесса. В обоих случаях, оптимизация целевых процессов невозможна без информации по кинетическим закономерностям роста и деструкции полимерной пленки в свете взаимосвязи этих параметров с электрофизическими характеристиками и составом плазмы.

Измерение электрофизических параметров плазмы полимеробразующих газов методом зондов Лангмюра затруднено осаждением полимерной пленки на поверхность зондов. Поэтому для реализации зондовых измерений необходимо использовать термозонды или импульсную очистку зондов ионной бомбардировкой [3]. Изучение кинетики осаждения и травления пленок требует использования высокочувствительных методов, позволяющих работать с невысокими (~10-50 нм/мин) скоростями осаждения. Одним из таких методов является метод кварцевого микро-взвешивания [4].

Целью данной работы было создание единого аппаратного и программного комплекса,

позволяющего: 1) исследовать электрофизические параметры плазмы методом зондов Лангмюра; 2) контролировать состав плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии и 3) измерять скорости процессов осаждения и травления пленок в полимеробразующих плазменных системах. В качестве тестового объекта была выбрана плазма метана.

Описание установки

Эксперименты проводились в реакторе цилиндрической геометрии (L=54 см, D=2.6 см) проточного типа в тлеющем разряде постоянного тока. Полые электроды из алюминия располагались в боковых отростках. Один торец реактора снабжался кварцевым оптическим окном, а другой играл роль загрузочного порта, снабженного вакуумными электрическими выводами. Зонды из молибденовой проволоки диаметром 0.5 мм и активной частью 4 мм располагались на расстоянии 4 см друг от друга. Место расположения зондов соответствовало области положительного столба разряда.

Регистрация излучения плазмы производилась с помощью спектрометрической системы AvaSpec-2048 в диапазоне длин волн 200 – 900 нм.

При исследовании кинетики полимеризации и деструкции пленок, терморегулирование образцов осуществлялось нагревательным элементом СТ-84 с хромель-копелевой термопарой и температурным контроллером DTD4848R. Погрешность установки и поддержания температуры составляла не более $\pm 2-3^\circ\text{C}$ в режиме ПИД регулирования.

Система зондовых измерений

Для реализации зондовых методик в условиях полимеробразующей плазмы была разработана система зондовых измерений (рис. 1.) Для очистки зондов использовался метод импульсной очистки ионной бомбардировкой [3]. Очистка осуществлялась посредством подачи на зонды напряжения 250 В от источника питания (ИП), через генератор (Г) меняющий его полярность с частотой ~ 5 Гц. Измерение зондовых характеристик проводилось с помощью регулируемого источника питания (РИП) П4105 и АЦП построенного на базе микроамперметра Ф-195. АЦП содержит генератор пилообразного напряжения и компаратор, сигнал с выходной части микроамперметра преобразуется в ШИМ сигнал и через оптрон поступает на LPT порт ПК. Время одного преобразования составляет 2 мс, погрешность измерения составляет $\sim 2-3\%$ на всех диапазонах прибора (50 нА, 100 нА, 500 нА, 1 мкА, 5 мкА, 10 мкА, 50 мкА, 100 мкА). Переключение режима измерения/очистка производится Ключом.

Процесс управления и измерения осуществлялся через LPT порт ПК с помощью программы «LPT_АЦП» написанной на языке программирования Delphi в среде «Delphi Builder 6». Данная программа позволяет вести запись значения зондового тока во времени с шагом от 200 мс, и производить измерение напряженности электрического поля плазмы. Установка напряжения производится вручную с помощью регулируемого источника напряжения. При определении напряженности электрического поля (в интервале измерения) напряжение на зондах компенсируется напряжением источника питания, ток в измерительной цепи падает до нуля и программа подает звуковой сигнал. Так же в программе реализована процедура калибровки.

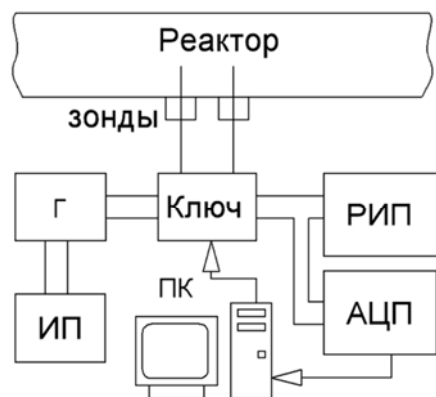


Рис.1. Блок-схема системы зондовых измерений

Для измерения зондовых ВАХ необходимо использовать полностью автоматическое и быстродействующее устройство, поэтому

логическим продолжением системы зондовых измерений стала система сбора данных «ALISA».

Система сбора данных «ALISA»

Система сбора данных «ALISA» позволяет производить зондовые измерения и исследовать кинетику осаждения и травления пленок методом кварцевого микро-взвешивания.

Аппаратная часть системы сбора данных состоит из 3-х модулей: модуль измерения ВАХ, модуль кварцевых микровесов и процессорный модуль (рис. 2).

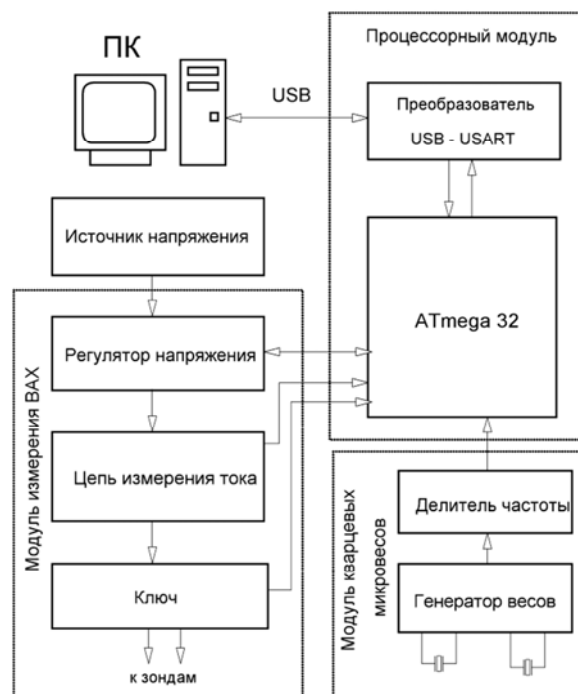


Рис. 2. Блок-схема системы сбора данных «ALISA»

Процессорный модуль выполнен в виде отладочной платы и позволяет гибко изменять схемы включения цепей контроллера, что удобно при модернизации устройства. На плате находятся цепи стабилизации питания, обвязки микроконтроллеров, индикаторы сигнала. Сердцем процессорного модуля является высокопроизводительный AVR 8-битный RISC микроконтроллер ATmega32 (16 миллионов операций в секунду при частоте тактирования 16 МГц). Он имеет 32 Кб FLASH памяти программ, 1024 байт EEPROM памяти для хранения данных и 2 Кб внутренней SRAM памяти. Периферия микроконтроллера содержит: 3 интерфейса (I2C, USART, SPI), 8-ми каналный 10-ти битный АЦП, аналоговый компаратор, 3 таймера/счетчика (два 8 битных и один 16 битный) с возможностью построения: 4 ШИМ каналов, счетчика реального времени и счетчика захвата. Связь микроконтроллера с ПК осуществляется через USART на скорости

52000бод через преобразователь USB-USART, выполненный на микроконтроллере ATmega8A (с программной реализацией USB). Для защиты ПК от пробоя линия связи USART гальванически развязана с помощью оптронов.

В модуле измерения ВАХ напряжение от внешнего источника питания (до 200 В) через регулятор напряжения, цепь измерения тока и ключ подается на зонды. Регулирование напряжения осуществляется регулятором напряжения за счет 10 битного ШИМ сигнала поступающего от микроконтроллера на высоковольтные транзисторы через RC фильтр, изменение напряжения от минимального до максимального значения имеет 1023 шага для положительной и отрицательной полярности. Напряжение, полученное после регулятора, измеряется с помощью АЦП микроконтроллера, для этого задействовано 2 канала с разными диапазонами измерений (см. таб. 1). Настройка диапазонов осуществляется изменением номиналов резистивных делителей, а смена полярности - с помощью ключа на реле. Измерение тока реализовано за счет измерения напряжения на измерительном резисторе небольшого номинала (до 100 Ом). Измеренное напряжение усиливается с помощью операционных усилителей и поступает на вход АЦП микроконтроллера. Каждый канал занимает по 2 линии АЦП для измерения положительного и отрицательного тока, при отрицательном значении тока усиленный сигнал дополнительно инвертируется операционным усилителем.

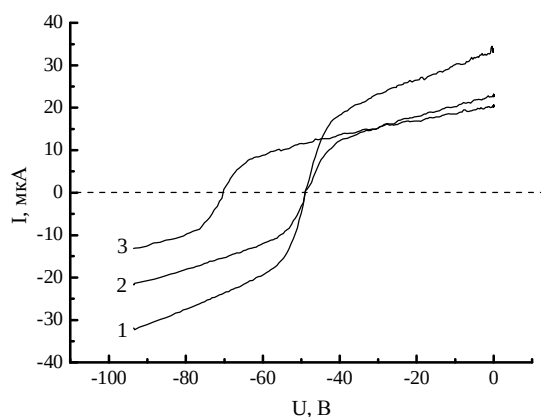


Рис. 3. ВАХ плазмы метана 1) I=70мА P=100Па, 2) I=50мА P=100Па, 3) I=50мА P=200Па.

Линии АЦП защищены от перенапряжения и отрицательной полярности с помощью ограничительных стабилитронов. Пример получаемой ВАХ приведен на рис.3.

Измерение массы осаждаемой или стравливаемой пленки осуществляется с помощью кварцевого резонатора. Использовались резонаторы на 4 МГц. После

удаления корпуса оставалась кварцевая пластина с обкладками площадью 0.2 см². Осаждение пленок производилось на одну из обкладок.

Таблица 1. Параметры системы сбора данных «Alisa»

Параметр	Значение
Блок ВАХ измерений	
Диапазон рабочих напряжений	-200...200В
Количество шагов дискретности	2048
Канал 1 (напряжение)	-20...20В
Погрешность канала 1	±0,04В
Канал 2 (напряжение)	-200...200В
Погрешность канала 2	±0,4В
Канал 3 (ток)	-28...28мкА
Погрешность канала 3	±0,06мкА
Канал 4 (ток)	-170...170мкА
Погрешность канала 4	±0,4мА
Количество усреднений	1...64
Время одного измерения	~50мкс
Блок кварцевых весов	
Количество каналов	2
Частота используемого кварцевого резонатора	1...8МГц
Оптимальное время измерения	от 2с
Диапазон измерения	до 100мкг
Погрешность измерения	±0,4 мкг
Активная площадь измерения резонатора	0,2 см ²

Зависимость резонансной частоты f_p от массы m является следствием зависимости:

$$f_p = u / 2h \quad (1)$$

где u - скорость упругой волны; h - резонансный размер [4]. Если увеличить резонансный размер пьезоэлемента на Δh при $\Delta h < h$, то пропорционально уменьшится и резонансная частота:

$$\Delta f = f_p = -\Delta h / h \Delta f / f_p = -\Delta h / h \quad (2)$$

при этом приращение массы составляет:

$$\Delta m = \Delta h r S \Delta m = \Delta h p S \quad (3)$$

где r - плотность пьезоматериала; S - поверхность пьезоэлемента, нормальная к резонансному направлению, в котором происходит "наращивание" слоя Δh . Предполагая, что $\Delta h = \text{const}$ по всей поверхности S комбинирование уравнений (2) и (3) дает:

$$\Delta f / f_p = -\Delta m / M \Delta f / f_p = -\Delta m / M \quad (4)$$

Где M - масса пьезоэлемента.

Для реализации кварцевого микро-взвешивания измерительный резонатор подключается в задающую цепь генератора через разделяющие емкости, которые одновременно служат в качестве разделителей постоянного высокого напряжения со стороны разряда и в качестве цепи стабилизации частоты. Подключение резонатора в цепь генератора осуществляется с помощью ключа на реле. Генератор выполнен на ТТЛ микросхеме K155ЛА3, сигнал с которой поступает на делитель частоты на микросхеме K155ИЕ5, позволяющей уменьшать измеряемую частоту в 2, 4, 8, 16 раз, что полезно при использовании различных резонаторов. В составе модуля кварцевых микровесов имеется два измерительных канала. Измерение частоты производится микроконтроллером, для этого задействовано два таймера: 8-битный, который отсчитывает временные интервалы, опираясь на системную частоту (16 МГц), и 16-битный который непосредственно считает, количество тактов измерительного генератора. Каждое переполнение счетчиков записывается в переменные и по окончании цикла измерения значения этих переменных передаются на ПК, где уже программное обеспечение рассчитывает на их основе частоту и привес массы. Основные параметры модуля кварцевых весов представлены в таблице 1.

Прошивка для микроконтроллера, обеспечивающая работу системы сбора данных, написана на языке C в среде «Code Vision AVR».

Программное обеспечение для ПК написано на языке программирования C++ в среде «C++ Builder 6». Главное программное окно содержит органы управления и отображения информации. Окно настроек позволяет произвести гибкую настройку работы комплекса, варьируя различными временами задержек и измерения, а также количеством усреднений, и режимами вывода информации. Окно калибровки позволяет провести калибровку прибора по эталонным приборам в ручном и полуавтоматическом режиме.

Программное обеспечение обработки спектров «SPECTR AVA»

При спектральном исследовании, накапливается большое количество файлов содержащих зарегистрированные спектры и при однотипной обработке возникает необходимость автоматизации данного процесса. С этой целью была разработана программа «SPECTR AVA», написанная на языке программирования Delphi в среде «Delphi Builder 6».

Программное обеспечение «AVASOFT» для спектрометра AvaSpec-2048 позволяет экспортировать полученные результаты в ASCII файлы. Программа «SPECTR AVA» открывает серию файлов находящихся в одной папке и производит их обработку, которая сводится к поиску максимального и минимального значения интенсивности линий в заданных интервалах длин волн. Диапазон для поиска максимального значения задается так, чтобы в него попадала искомая линия, имеющая заведомо большую интенсивность на всем диапазоне. Диапазон для поиска минимального значения необходим для поиска значения фона. Затем программа производит вычитание фона из максимального найденного значения, при необходимости можно исключить эту операцию. Задание диапазонов искомых длин волн производится в отдельном файле, где можно прописать несколько десятков линий. Так же есть опция позволяющая поделить найденные интенсивности на время интеграции (параметр, задающийся при регистрации спектра), для возможности сравнения обрабатываемых спектров. Рассчитанные интенсивности выводятся в таблицу Microsoft Excel, столбцы соответствуют заданным линиям (название линии выводится в заголовки столбцов), строки сохранённым экспериментам (в название строк выводится название соответствующего эксперимента). В программе дополнительно предусмотрена возможность выводить про нормированные (к одной из строк) интенсивности, а также выводить различные соотношения интенсивностей. Для проверки внизу таблицы выводится таблица длин волн, на которых была измерена каждая интенсивность. Программа позволяет обрабатывать до 200 спектров за один раз в течение нескольких секунд.

Библиографический список

1. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 214 с.
2. Arefi F., Andre V., Motjtazer-Rahmati P., Amouroux J. // Pure & Appl. Chem. 1992. Vol. 64, No. 5, P. 715-723.
3. Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981, 142 с.
4. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 272 с.

Процессы хемоионизации в послесвечении низкотемпературной плазмы

Processes of chemoionization in an afterglow of low-temperature plasma

Григорьян Г.М., Ткаченко Т.Л.

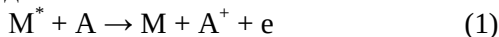
Grigorian G.M., Tkachenko T.L.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 3,
E-mail: galina_grigorian@yahoo.com*

Products appeared in the gas discharge during the interaction of plasma active species with the surface of carbonitride (CN_x) films were studied. The influence of chemo-ionization processes with the participation of these products on the shape of the electron distribution function was investigated in a DC low-pressure helium discharge.

Введение

В послесвечении газового разряда на форму функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) могут оказывать заметное влияние столкновения метастабильных частиц с атомами и молекулами, в результате которых происходит пеннинговская ионизация последних.



где M^* - метастабильный атом, A - атом или молекула.

Образующиеся в этих реакциях электроны обладают энергией $\varepsilon \approx E_m - E_i$, где E_m - энергия метастабильного состояния атома, E_i - энергия ионизации частицы A .

В плазме стационарного газового разряда влияние возбужденных частиц на энергию электронов маскируется существованием потока электронов в пространстве скоростей в область больших энергий из-за нагрева электронов в электрическом поле разряда. При переходе к плазме, находящейся в стадии деионизации (например, к режиму послесвечения) можно исключить влияние потока ускоренных электронов на ФРЭЭ. В этом случае появляется возможность зарегистрировать в эксперименте изменения, вносимые в электронный энергетический спектр, процессами типа (1) и в частности определить продукты A , участвующие в реакции ионизации (1).

До настоящего времени метод плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС), развитый в работах [1,2], и основанный на анализе спектра электронов, образующихся в процессах хемоионизации (1), практически не использовался для исследования гетерогенных

процессов, хотя он обладает большими потенциальными возможностями. При исследовании продуктов образующихся в процессах взаимодействия активных частиц плазмы с материалом пленок данный метод позволяет получить важную информацию о составе поверхностного слоя пленки.

В данной работе исследовался энергетический спектр электронов, образующихся в процессах хемоионизации с участием метастабильных атомов гелия ($He(2^3S)$ и $He(2^1S)$) и продуктов, которые возникают в плазме при воздействии плазмы на поверхность карбонитридных пленок.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились в фазе послесвечения импульсно-периодического разряда в спектрально чистом гелии при непрерывной прокачке газа через разрядную трубку. Для регистрации функции распределения электронов по энергиям использовался зондовый метод [3]. Давление газа в разрядной трубке составляло 0.5-1 Тор. Подложка с карбонитридной пленкой располагалась на расстоянии ~ 2 см от зонда. Толщина пленки составляла 1-2 мкм. Для определения ФРЭЭ использовался методика основанная на связи функции распределения со второй производной электронного тока на зонд [1,3]. Для двойного дифференцирования зондового тока в эксперименте использовалась схема модуляции. Измерения ФРЭЭ проводились в послесвечении разряда, через 100-200 мкс после окончания токового импульса.

Напыление карбонитридной пленки (CN_x) производилось методом, описанным в работе [4]. Использовались смеси, содержащие газы N_2 , CH_4 , и с разбавлением этой смеси Ar и He . Содержание CH_4 в смеси с азотом менялось в диапазоне 2-8 %, He и Ar – в диапазоне 80-90%. Давление газа в разрядной трубке составляло 1-10 Тор, ток разряда – 10-50 мА. Состав получаемых пленок (отношение N/C) определялся с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. В зависимости от условий осаждения величина отношения N/C в пленке могло меняться в широких пределах.

Результаты и их обсуждение

Рис.1 иллюстрирует измеренные в эксперименте функции распределения электронов в диапазоне 3-10 эВ. Они имеют сложную структуру.

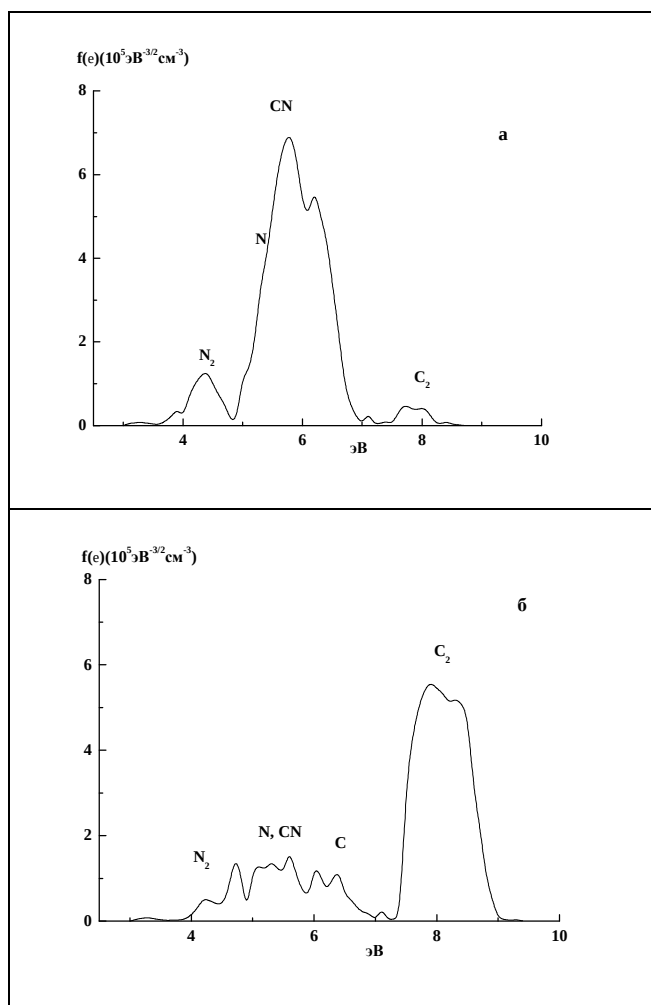
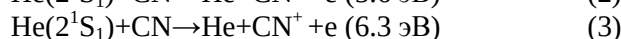
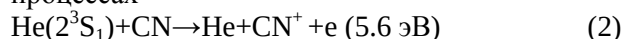
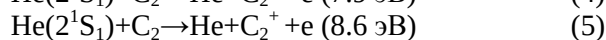
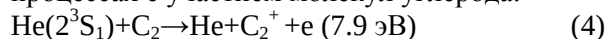


Рис.1. Функция распределения электронов в послесвечении ($\tau = 150$ мкс) разряда в гелии в области 3-10 эВ.
а) $\text{N/C} = 0.63$
б) $\text{N/C} = 0.08$

Реакции ионизации с участием метастабильных атомов гелия приводят к появлению быстрых электронов, что проявляется в виде характерных немонотонностей в электронном спектре. На Рис.1а показан спектр электронов, записанный у поверхности карбонитридной пленки с $\text{N/C} = 0.63$. Как видно из Рис.1а, в области 6 эВ наблюдается интенсивный максимум, соответствующий электронам, образующимся в процессах



Представленный на Рис.1.б спектр электронов, записанный для карбонитридной пленки с малым значением величины N/C (отношением концентрации атомов азота к концентрации атомов углерода) существенно отличается от предыдущего. Как видно из Рис.1.б, при уменьшении величины N/C падает интенсивность пика в области 6 эВ, что означает уменьшение концентрации молекул CN и растет интенсивность пика в районе 8 эВ, соответствующего электронам, образующимся в процессах с участием молекул углерода:



Как показали эксперименты, метод плазменной электронной спектроскопии позволяет получать информацию о составе поверхностного слоя пленки. Причем эти данные возможно получать и в процессе напыления.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ №13-02-00197-а).

Библиографический список

1. Колоколов Н.Б. // Химия плазмы. 1985. Вып.12. с.56. М., Энергоатомиздат.
2. Колоколов Н.Б., Благоев А.В. // УФН. 1993.Т.163. с.55.
3. Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А. // Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы, М.: Энергоатомиздат, 1996.
4. Григорьян Г.М., Кочетов И.В.// Физика плазмы. 2013.Т.39.с.475.

Исследование радиального распределения концентрации метастабильных атомов аргона в тлеющем разряде. Определение коэффициента отражения

Study of radial distribution of concentrations of argon metastable atoms in a glow discharge. Determination of reflect coefficient

Григорьян Г.М., Дятко Н.А.*, Кочетов И.В.*

Grigorian G.M., Dyatko N.A., Kochetov I.V.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 3,
E-mail: galina_grigorian@yahoo.com*

** ГНЦ РФ "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований",
142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, владение 12, E-mail: dyatko@triniti.ru*

The measurements of the radial profiles of $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ metastable atom density in dc glow discharge in argon were carried out. Discharge tubes with clean glass inner surface and with surface covered by carbonitride or carbon film were used. Measured profiles were compared with those calculated, and the reflection coefficient of $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ atoms was estimated.

Введение

Метастабильные атомы и молекулы, образующиеся в низкотемпературной плазме газового разряда, обладают большим запасом энергии, которая при взаимодействии со стенками разрядной камеры (трубки) может передаваться поверхности. В зависимости от типа материала поверхности возможны различные каналы аккомодации этой энергии (переход в тепло, разрушение поверхности и т. п.). В настоящее время плазменные технологии широко используются для формирования различных типов пленок на заданных поверхностях. Метастабильные атомы и молекулы, наряду с другими активными частицами в плазме, могут играть важную роль в процессах осаждения пленок. На это указывается, например, в работах [1-6] по получению карбонитридных пленок. В связи с этим представляют интерес исследования механизмов воздействия метастабильных частиц на различные поверхности, в том числе и на осажденные пленки. В русле проведения таких исследований необходима, в частности, информация о значениях коэффициентов аккомодации метастабильных частиц для различных материалов поверхности. Хорошо известно, что константы гетерогенной релаксации колебательно-возбужденных молекул (в частности N_2 , CO и CO_2) зависят от материала стенки [7]. Логично предположить, что и вероятность релаксации электронно-

возбужденных молекул и атомов также зависит от материала стенки.

В большинстве работ по исследованию газового разряда обычно предполагается, что при соударении со стенкой электронно-возбужденные атомы полностью теряют свою энергию и переходят в основное состояние. В этом случае концентрация метастабильных атомов у поверхности должна быть мала, что позволяет использовать нулевое граничное условие в уравнении непрерывности для возбужденных атомов. В тоже время еще в работе [8] была измерена высокая концентрация метастабильных атомов гелия $\text{He}(^3\text{S}_1)$ вблизи поверхности цилиндрической стеклянной разрядной трубки, и был сделан вывод, что коэффициент (вероятность) отражения метастабильных атомов гелия от стенки трубки без потери возбуждения (далее, коэффициент отражения) составляет значительную величину $K = 0.89$. Затем в работах [9-10] на основе анализа радиального распределения концентрации метастабильных атомов в разрядах низкого давления в стеклянной трубке были сделаны оценки величины этого коэффициента для метастабильных атомов гелия, аргона и ксенона. В частности, для $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ получено оценка $0.15 < K < 0.5$ [9]. В работе [11] было измерено распределение концентрации метастабильных атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ между стенками разрядной трубки квадратного сечения (из пирекса), и сделана оценка $K \leq 0.4$ для атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$. Более точный метод определения величины K состоит в

измерении и сравнении потоков метастабильных атомов по направлению к поверхности стенки трубки и от поверхности. В работе [12], используя такой метод, были получены значения коэффициента отражения атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ от поверхности стеклянной трубки (пирекс) $K = 0.33 \pm 0.05$ (для давления $3.7 \cdot 10^{-3}$ Торр) и $K = 0.25 \pm 0.05$ (для давления $6.7 \cdot 10^{-4}$ Торр). Аналогичным методом было получено значение коэффициента отражения атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ от металлической поверхности [13], которое оказалось близким к нулю $K < 0.01$. Отметим, что нам не известны работы по измерению или оценке коэффициента отражения метастабильных атомов аргона от каких-либо других материалов кроме стекла и металла.

В настоящей работе выполнены исследования радиального распределения метастабильных атомов аргона $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ в газовом разряде в аргоне. Распределения измерялись в разрядных трубках, изготовленных из пирекса и молибденового стекла, для двух случаев: чистая стенка и стенка, предварительно покрытая карбонитридной или углеродной пленкой. Измеренные распределения сравнивались с теоретическими, рассчитанными для различных значений коэффициента отражения метастабильных атомов от стенки трубки. На основе проведенного сравнения сделаны оценки величины коэффициента отражения атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ от стекла и пленки.

Эксперименты

Разряд постоянного тока возбуждался в разрядной трубке диаметром $2R = 4$ см, изготовленной из молибденового стекла или пирекса. Длина зоны разряда составляла 40 см. Цилиндрические электроды, вынесенные в вертикальные отростки трубки, были изготовлены из тантала. Разрядная трубка могла охлаждаться проточной водой. Давление аргона могло меняться в диапазоне 0.1-10 Торр, ток разряда в диапазоне 10-50 мА. Разряд зажигался в спектрально-чистом аргоне (чистота 99.999%) при непрерывной прокачке газа через разрядную трубку, на входе которой была установлена система жидко-азотных и цеолитных ловушек.

Величина электрического поля в разряде находилась по измерениям падения напряжения на разрядном промежутке и величины приэлектродных падений. Приэлектродные падения напряжения определялись из измерений напряжения между электродами при различной длине зоны разряда.

Спектр излучения положительного столба разряда в диапазоне 4000 - 9000 Å записывался с

помощью монохроматора с дифракционной решеткой 1200 штр/мм. В качестве фотоприемников использовались ФЭУ-51, ФЭУ-106. Оптические измерения проводились в продольном направлении - вдоль оси горизонтальной части разрядной трубки.

Для определения температуры газа в разрядной трубке были проведены измерения вращательной температуры по неразрешенной вращательной структуре полос системы Ангстрема молекул CO. При этом окись углерода добавлялась в аргон в виде небольшой примеси (<0.01%), которая никак не влияла на параметры разряда.

Измерение концентрации метастабильных атомов аргона проводилось методом поглощения [14].

Система диафрагм позволяла выделять излучение плазмы газового разряда в продольном направлении с пространственным разрешением ~ 1 мм по радиусу разрядной трубки. С помощью вращающейся плоско-параллельной пластинки можно было последовательно фокусировать излучение диафрагм на входную щель спектрометра и получать радиальный профиль интенсивностей.

Для измерений концентрации метастабильных атомов использовался метод двух идентичных источников [14]. В качестве источника излучения использовался разряд идентичный тому, в котором измерялась концентрация. Это позволяло обеспечить совпадение контуров линий излучения и поглощения.

Для определения абсолютных интенсивностей спектральных линий оптическая система калибровалась по эталонной лампе СИ-8-200V.

Для исследования влияния состояния стенки разрядной трубки на радиальное распределение концентрации метастабильных атомов аргона были проведены эксперименты с использованием разрядных трубок, стенки которых были заранее покрыты в одном случае - пленками карбонитридов (CN_x), во втором случае - слоем аморфного углерода. Следует отметить, что наличие пленки на стенке разрядной трубки не меняло электрических параметров разряда.

Для получения карбонитридных пленок использовалась установка, аналогичная описанной в работе [6]. В разрядной трубке из молибденового стекла зажигался разряд в потоке газа ($v \sim 3$ м/с) в смеси $\text{He-N}_2\text{-CH}_4$. Давление газа в разрядной трубке составляло 3 Торр, ток разряда был около 50 мА. В процессе горения разряда (несколько десятков минут) стенки

покрывались карбонитридной пленкой. Толщина осаждаемых пленок измерялась с помощью эллипсометра ЛЭФ-ЗМ. После этого разрядную трубку, стенки которой покрыты пленкой толщиной порядка 1 мкм, использовали в экспериментах по измерению радиального распределения концентраций $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$.

Для того, чтобы покрыть стенки слоем углерода в разрядной трубке зажигался разряд в

смеси $\text{He-5\%CO}$ при давлении 5-7 Торр и токе 30-50 мА.

Экспериментальные результаты по измерению концентрации атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, температуры газа T , электрического поля E и приведенного электрического поля E/N на оси разрядной трубки приведены в Таблице.

Таблица. Концентрация атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, температура газа T , электрическое поля E и приведенное электрическое поле E/N на оси разрядной трубки. Э – эксперимент, Р – расчет.

P, Торр	I, мА	$[\text{Ar}(^3\text{P}_2)], 10^{11} \text{ см}^{-3}$		T, К		E, В/см		E/N, Тд	
		Э	Р	Э	Р	Э	Р	Э	Р
0.1	15	1.5	4.0		301	1.4	2.19	43.3	68.0
1	10	1.2	1.68	300	305	1.9	3.01	5.88	9.47
4	10	0.8	0.87	330	331	6.1	5.94	5.19	5.07
4	15	1.0	0.94	340	345	5.5	5.53	4.82	4.92
7	10	0.6	0.75	400	394	7.6	7.91	4.48	4.60
7 ^{a)}	10	0.6	0.80	340	353	7.9	8.80	3.96	4.58
	15	0.7	0.86	360	375	7.0	8.05	3.71	4.45

^{a)} измерения с охлаждаемой трубкой

Радиальные профили $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, измеренные для $P = 0.1$ Торр и $I = 15$ мА показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, профиль $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ в трубке, стенки которой покрыты пленкой, оказывается несколько ниже (вблизи стенки), чем профиль в чистой стеклянной трубке. Согласно измерениям, абсолютная концентрация $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ на оси трубки в обоих случаях приблизительно одинакова. Отметим также, что в рассмотренном случае нагрев газа в разряде незначителен.

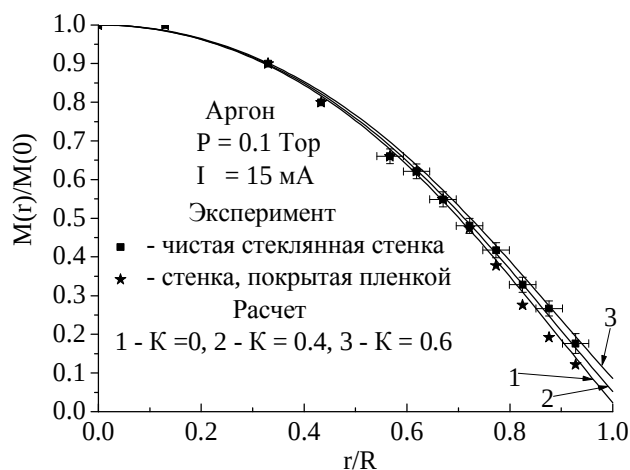


Рис. 1. Радиальные профили концентрации метастабильных атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$. $P = 0.1$ Торр, $I = 15$ мА, $T = 300$ К. Символы – эксперимент, линии – расчет.

На рис. 2 показаны радиальные профили $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, измеренные для более высокого давления $P = 7$ Торр при $I = 10$ мА.

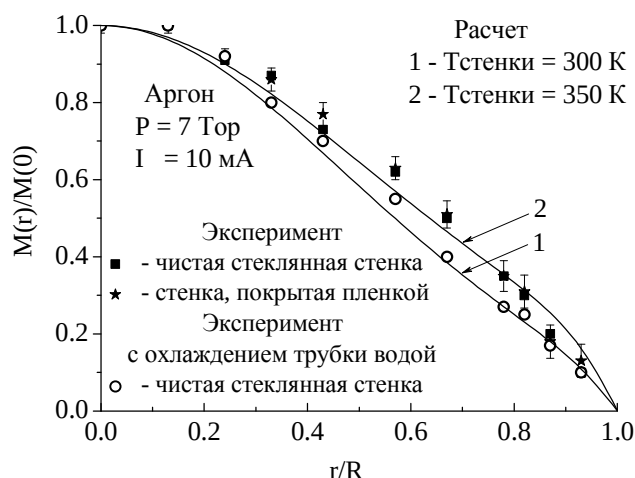


Рис. 2. Радиальные профили концентрации метастабильных атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$. $P = 7$ Торр, $I = 10$ мА. Символы – эксперимент, линии – расчет ($K = 0-0.6$).

В этом случае профили в трубках (с чистой стенкой и со стенкой покрытой пленкой) практически совпадают. Отметим, что в этих условиях имеет место заметный нагрев трубки. При охлаждении трубки проточной водой профиль $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ немного изменяется (см. рис.2).

Расчеты и обсуждение результатов

Для расчета параметров плазмы положительного столба тлеющего разряда в аргоне была использована 1-мерная (по радиусу трубки) кинетическая модель [15]. Данная модель включает систему уравнений для населенностей электронных уровней аргона,

уравнения для концентраций ионов и электронов, уравнение для концентрации димеров, уравнение для температуры газа и уравнение для электрической цепи. Электронные кинетические коэффициенты рассчитываются путем численного решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии с учетом электрон-электронных соударений и соударений второго рода с возбужденными атомами. В модели четыре нижних уровня аргона учитываются отдельно, а более высокие состояния объединены в три эффективных уровня.

В исходной модели [15] концентрация метастабильных атомов у поверхности стенки считалась равной нулю. В настоящей работе модель была модифицирована таким образом, чтобы учесть эффект отражения возбужденных атомов от стенки. Это было сделано путем задания соответствующих граничных условий, полученных на основе кинетической теории газов (см., например, [12]):

$$R \left(\frac{\partial M(r)}{\partial r} \right)_{r=R} = a M(R), \quad a = \frac{R v_{th}}{2D} \frac{1-K}{1+K}, \quad (1)$$

где M – концентрация метастабильных атомов, r – координата вдоль радиуса трубки, R – радиус трубки, D – коэффициент диффузии метастабильных атомов, v_{th} – их тепловая скорость, коэффициент отражения от стенки без потери возбуждения.

На рис. 1 сплошными линиями показаны профили концентрации метастабильных атомов $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$, рассчитанные для экспериментальных условий ($P = 0.1$ Торр, $I = 15$ мА) с использованием различных значений коэффициента отражения K . Отметим, что в рамках граничного условия (1) концентрация метастабильных атомов у стенки трубки имеет конечное (ненулевое) значение даже при $K = 0$. Увеличение значения K приводит к заметному росту концентрации метастабильных атомов вблизи стенки. В целом, рассчитанные профили достаточно хорошо согласуются с измеренными. Из сравнения расчетных и экспериментальных данных можно грубо оценить величину коэффициента отражения для чистой стеклянной стенки как $K = 0.4 \pm 0.2$, а для стенки покрытой пленкой как $K = 0$. Значение K для чистой стенки вполне согласуется с данными работ [9,12] (см. выше).

С ростом давления влияние граничного условия (т.е. величины коэффициента K) на расчетный профиль концентрации $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ становится менее выраженным, и различие в профилях наблюдается во все более узкой

области вблизи стенки. Так, например, для $P = 7$ Торр профили, рассчитанные с различными K (0-0.6) совпадают с графической точностью (см. рис. 2). Расчеты проводились для двух значений температуры стенки трубки: $T_{стенки} = 300$ К (что соответствует экспериментам с охлаждением трубки проточной водой) и $T_{стенки} = 350$ К (что соответствует экспериментам без охлаждения). Расчетные профили концентрации метастабильных атомов хорошо согласуются с измеренными.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект РФФИ №13-02-00197-а).

Библиографический список

1. Durand-Drouhin O., Benlahsen M., Clin M., Bouzerar R. // *Appl. Surf. Science*. **2004**. V. 223. p.269.
2. Aoi Y., Ono K., Sakurada K., et al. // *Thin Solid Films*. **2001**. V.389. p.62.
3. Soto G., Samano E.C., Machoro R., et al. // *Appl. Surf. Science*. **2001**. V.183. p.246.
4. Zheng X.H., Tu J.P., Song R.G. // *Mater. Manuf. Process*. **2010**. V.25. p.311.
5. Bouchet-Fabre B., Fernandez V., Gohier A., et al. // *Diam. Relat. Mater.* **2009**. V.18. p.1091.
6. Григорьян Г.М., Кочетов И.В. // *Физика плазмы*. **2013**. Т.39. с.475.
7. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. // *Химия плазмы*. **1977**. Вып.4. с.61. М., Атомиздат.
8. Лисицын В.Н., Проворов А.С., Чеботаев В.П. // *Оптика и спектроскопия*. **1970**. Т.29. с.119.
9. Sadeghi N., Pebay-Peyroula J.C. // *Le Journal De Physique*. **1974**. V.35. p.353.
10. Barbet A., Sadeghi N. and Pebay-Peyroula J. C. // *J. Phys. B: At. Mol. Phys*. **1975**. V.8. p.1776.
11. Sakurai T., Kubota T., Takahara Y., Inoue Y. and Hori H. // *Japan. J. Appl. Phys* **1999**. V.38. L.590.
12. Macko P., Sadeghi N. // *Plasma Sources Sci. Technol*. **2004**. V.13. p.303.
13. Claire N., Mazouffre S., Rebont C. and Doveil F. // *Physics of Plasmas*. **2012**. V.19. p.032108.
14. Фриш С. Э. // *Спектроскопия газоразрядной плазмы*. Л.: Наука, **1970**.
15. Dyatko N. A., et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, v. 41, 055204

Новая модификация ВЧ разряда – гибридный разряд

New modification of RF discharge - hybrid discharge

Вавилин К.В., Кралькина Е.А., Неклюдова П.А., Павлов В.Б., Чжао Ч.

Vavilin K.V., Kralkina E.A., Nekludova P.A., Pavlov V.B., Zhao Ch.

Физический факультет МГУ,

119991 ГСП-1, Воробьевы горы, дом 1 стр.2, E-mail: ekralkina@mail.ru

The new modification of RF discharge, i.e. hybrid RF discharge possessing both inductive and capacitive components is represented. For organization of the discharge the RF power input unit comprising connected in parallel spiral antenna and the capacitor plates located on the side and end surfaces of the plasma source was used. The possibility of discharge parameters smooth control is shown by the change of the separating capacitor value connected in series with the capacitor plates.

Введение

В настоящее время высокочастотный (ВЧ) разряд низкого давления широко применяется в промышленных плазменных технологиях. Известны источники плазмы, основанные на емкостном и индуктивном ВЧ разряде [1-3]. Известно, что в емкостном ВЧ разряде формируются приэлектродные слои объемного заряда, в которых возникает среднее по периоду ВЧ поля падение потенциала, ускоряющее ионы в направлении электродов. Это позволяет обрабатывать с помощью ускоренных ионов образцы материалов, расположенных на электродах емкостного ВЧ разряда. Еще одной особенностью емкостного разряда, также нашедшей практическое применение, является формирование в приэлектродных слоях объемного заряда большого количества быстрых электронов. Наличие быстрых электронов в разряде приводит к эффективной диссоциации сложных молекул и образованию радикалов, которые необходимы для реактивного травления материалов, плазменной полимеризации и т.д. Недостатком емкостного ВЧ разряда является относительно низкая концентрация электронов в основном объеме плазмы. Это ограничивает производительность ряда плазменных технологий. Значительно более высокая концентрация электронов при тех же ВЧ мощностях характерна для индуктивных ВЧ разрядов.

ВЧ индуктивные плазменные реакторы и источники ионов низкого давления уже в течение нескольких десятилетий являются важнейшей составляющей современных земных и космических технологий. Широкому

распространению технических применений индуктивного ВЧ разряда способствуют его основные достоинства – возможность получения высокой концентрации электронов при относительно невысоком уровне ВЧ мощности, отсутствие контакта плазмы с металлическими электродами, небольшие температуры электронов, а, следовательно, невысокий потенциал плазмы относительно стенок, ограничивающих разряд. Последнее помимо минимизации потерь мощности на стенках источника плазмы позволяет избежать повреждения поверхности образцов ионами высоких энергий при их обработке в разряде.

ВЧ мощность поступает в плазму индуктивного разряда по двум каналам: индуктивному, существующему благодаря току, текущему по индуктору или антенне, и емкостному, существующему благодаря наличию емкостной связи между антенной и плазмой. Ранее [1] было показано, что наличие емкостной составляющей разряда приводит при малых мощностях ВЧ генератора к увеличению энерговклада в плазму через индуктивный канал, а наличие индуктивного канала разряда влияет на величину приэлектродных скачков квазистационарного потенциала. Вложение ВЧ мощности, как через индуктивный, так и через емкостной каналы позволяет плавно управлять основными параметрами разряда, что необходимо при практических применениях разряда. В связи с этим закономерно встает вопрос об организации и исследовании новой модификации ВЧ разряда, а именно гибридного ВЧ разряда, возбуждение которого осуществляется системой токов и зарядов, генерируемых на внешней поверхности источника плазмы.

Методика эксперимента

Гибридный ВЧ разряд поджигался в цилиндрическом источнике плазмы (Рис. 1), диаметр и высота которого составляли 15см. Узел ввода ВЧ мощности был выполнен в виде параллельно соединенных спиральной антенны и обкладок конденсатора. По спиральной антенне, расположенной на боковой поверхности источника плазмы, тек ток I_i . Параллельно антенне были подключены обкладки конденсатора, расположенные на торцевых фланцах источника плазмы. Между антенной и обкладками конденсатора была включена разделительная емкость C , значения которой изменялись в диапазоне 10-300пФ. Обкладки конденсатора вместе с разделительной емкостью формировали емкостную ветвь разряда. В емкостной цепи узла ввода ВЧ мощности тек ток I_c . На концах антенны между точками А и В с помощью ВЧ генератора создавалось ВЧ напряжение амплитуды V .

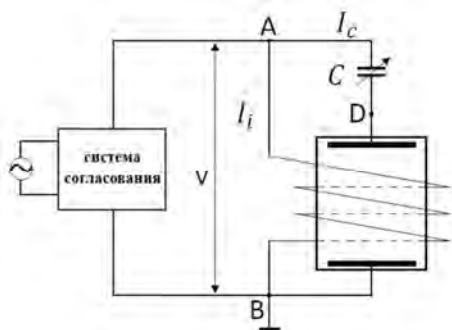


Рис.1. Схема организации разряда.

Концентрация и энергетическое распределение электронов определялось зондовым методом. Для этого в центральном сечении источника вблизи его оси располагался цилиндрический зонд длиной 5мм и диаметром 0.3мм. Энергетическое распределение электронов определялось по зависимости электронного тока на зонд от потенциала зонда с помощью устойчивого метода двойного численного дифференцирования.

Параллельно с зондовыми измерениями были выполнены пространственные измерения свечения плазмы. Отношение интенсивности ионных и атомарных линий аргона $h = I_{ArII}/I_{ArI}$ ($ArII - 4198 \text{ \AA}$, $ArI - 4200 \text{ \AA}$) было использовано для нахождения эффективной температуры быстрых электронов.

Результаты измерений

Гибридный ВЧ разряд является модификацией известных форм высокочастотного разряда. Прежде всего, в работе рассмотрено, как соотносятся свойства гибридного, емкостного и индуктивного разрядов. Для сравнения характеристик плазмы различных модификаций гибридного ВЧ разряда использовались спектральные измерения. Измерение пространственных распределений отношения интенсивности ионных и атомарных линий аргона h , измеренных в различных формах ВЧ разряда, показали, что h достигает максимальных значений в емкостном разряде, где существует избыток быстрых электронов (Рис.2). Они возникают при торможении электронов пучков, формирующихся в приэлектродных слоях пространственного заряда, а так же в результате стохастического нагрева электронов. Механизм рождения быстрых электронов проявляет себя в росте отношения h при приближении к электродам, к которым подводится ВЧ напряжение. Наименьшие значения h характерны для индуктивного ВЧ разряда, где существует дефицит быстрых электронов, вызванный неупругими столкновениями электронов с атомами аргона. Значения h в случае гибридного разряда занимают промежуточное значение между величинами, характерными для индуктивного и емкостного ВЧ разряда. В случае разделительной емкости 13пФ рост отношения интенсивностей линий $h = I_{ArII}/I_{ArI}$, характеризующий рост числа быстрых электронов наблюдается только у пассивного электрода, у активного электрода значения h близки к существующим в основном объеме разряда. При значениях $C = 300\text{пФ}$ значения h выше, причем рост h наблюдается как у пассивного, так и у активного электродов. Рост разделительной емкости C , с одной стороны, приводит к росту h , а, с другой стороны, сопровождается падением интенсивности свечения плазмы. Это свидетельствует о росте числа быстрых электронов и уменьшении плотности плазмы.

В гибридном ВЧ разряде мощность поступает в плазму по двум каналам: емкостному и индуктивному. Очевидно, что соотношение долей мощности, поступающей в разряд через указанные каналы, должно оказывать определяющее влияние на свойства разряда.

На рис.3. показана типичная зависимость доли мощности P_i/P_{pl} , P_c/P_{pl} , поступающей в разряд через индуктивный и емкостной каналы от мощности ВЧ генератора при различных значениях разделительной емкости при давлении аргона 16мТор.

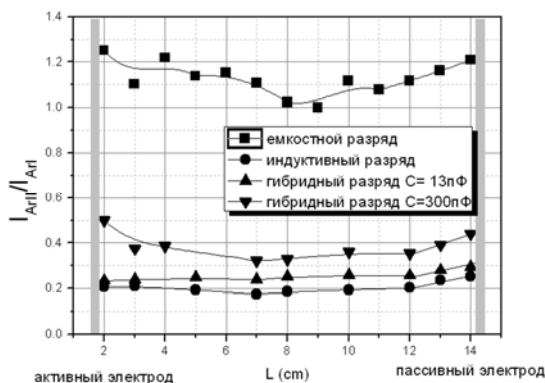


Рис.2. Пространственные распределения отношения интенсивности ионных и атомарных линий аргона, измеренных в различных формах ВЧ разряда. Давление аргона 7мТор. L – расстояние от внешней поверхности верхнего фланца.

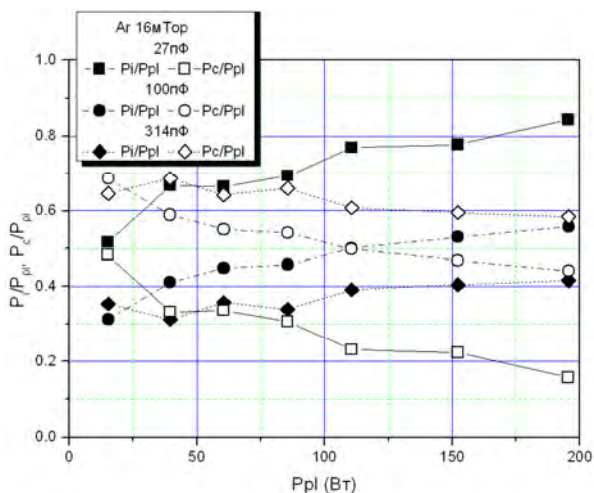


Рис.3. Зависимость доли мощности P_i/P_{pl}

(закрашенные значки), P_c/P_{pl} (открытые значки), поступающей в разряд через индуктивный и емкостной каналы от мощности, вложенной в плазму

Как видно, при малых значениях мощности, вложенной в плазму, преобладает вклад мощности через емкостной канал. Затем при некотором значении $P_{pl} = P_{pl}^*$ вклад мощности через оба канала сравнивается, при более высоких значениях P_{pl} основная доля мощности поступает в разряд через индуктивный

канал. Необходимо отметить небольшие отличия от сказанного, наблюдаемые при мощностях порядка 10Вт и ниже при давлении аргона 78мТор. Здесь вклад мощности через емкостной канал с ростом P_{pl} возрастает. Это по-видимому, связано с тем, что при малых P_{pl} индуктивный канал не успевает сформироваться, и, по сути дела, ВЧ мощность вкладывается в разряд по двум емкостным каналам. Один из них сформирован обкладками конденсатора, а другой – витками индуктора. В целом с ростом емкости C происходит смещение величины P_{pl}^* в область

более высоких P_{pl} . При значении разделительной емкости 13пФ и давлениях аргона менее 78мТор вклад емкостной составляющей в поддержание разряда при рассмотренных значениях P_{pl} незначителен. Увеличение C приводит к усилению роли емкостной составляющей не только при $P_{pl} \leq P_{pl}^*$, но и при $P_{pl} > P_{pl}^*$.

Выполненные эксперименты выявили интересную закономерность в изменении соотношения между долями ВЧ мощности, поступающими в разряд через индуктивный и емкостной каналы при изменении давления. При значении разделительной емкости $C=13\text{пФ}$ при всех рассмотренных значениях P_{pl} ВЧ мощность поступает в разряд главным образом через индуктивный канал при условии, что давление аргона меньше 78мТор. При давлении 78мТор, однако, даже при $C=13\text{пФ}$ роль емкостного канала становится существенной, т.к. через него в разряд поступает не менее 20% всей поглощенной мощности. В случае разделительного конденсатора $C=27\text{пФ}$ наблюдается немонотонная зависимость $P_c/P_{pl}(p)$. Хуже всего мощность вкладывается

через емкостной канал при давлении $P^* \sim 23\text{мТор}$. При уменьшении и увеличении давления относительно P^* роль емкостного канала повышается. При значениях разделительной емкости более 27пФ зависимость P_c/P_{pl} от давления выражена слабо.

Известно, что в емкостном разряде при наличии разделительной емкости, размыкающей электроды по постоянному току, формируется отрицательное постоянное самосмещение активного электрода относительно заземленного пассивного электрода. Измерения, выполненные в настоящей работе в экспериментах с

емкостным разрядом при использовании разделительных емкостей с номиналами, аналогичным использованным при изучении гибридного ВЧ разряда, подтвердили известные из литературы результаты.

Иная картина наблюдается при изучении самосмещения активного электрода в экспериментах с гибридным ВЧ разрядом (см. Рис.4). При разделительной емкости 100пФ, также как и в емкостном разряде, самосмещение активного электрода отрицательно, однако, величины постоянного потенциала по абсолютной величине существенно ниже, чем в емкостном ВЧ разряде. При разделительной емкости 50пФ самосмещение активного электрода отрицательно только при малых вложенных в плазму ВЧ мощностях. По мере роста P_{pl} , постоянная составляющая потенциала активного электрода относительно земли проходит через 0 и становится положительной. При еще меньших разделительных емкостях постоянный потенциал активного электрода положителен при всех рассмотренных значениях P_{pl} . Положительное смещение нагруженного электрода относительно земли возможно при условии, что емкость его приэлектродного слоя больше, чем емкость у заземленного электрода [3]. Выполненные спектральные измерения подтвердили, что толщина слоя у активного электрода меньше, чем у заземленного, что необходимо для выполнения указанного выше соотношения емкостей.

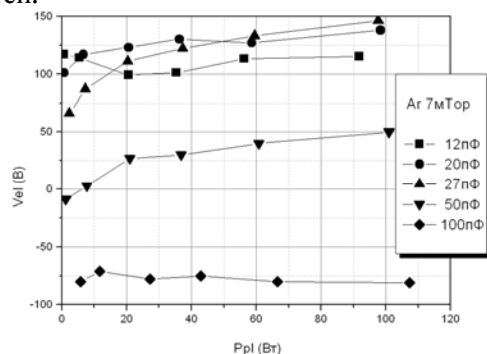


Рис.6 Зависимость постоянного смещения активного электрода относительно заземленного пассивного электрода. Гибридный разряд. 7мТор.

Библиографический список

1. Кралькина Е. А. // *УФН*, 2008. Nom 178, №5, с.519 – 540.
2. Райзер Ю. П., Шнейдер М. Н., Яценко Н. А. Высокочастотный емкостный разряд. // М.: Изд. МФТИ, 1995, 320с.
3. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing, second edition. // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, 757.
4. Савинов В. П. Граничные эффекты емкостного высокочастотного разряда. // Диссертация на соискание ученой степени д. ф.-м. н. Москва, 2001.
5. Kohler K., Coburn J. W., Horne D. E., Kay E., Keller J. H. // *J. Appl. Phys.* 1985. Vol. 57(1), 59-66.

Влияние величины индукции внешнего магнитного поля на пространственное распределение зондового ионного тока насыщения

The effect of induction of external magnetic field on space distribution of probe ion current of saturation

Вавилин К.В., Кралькина Е.А., Козлов Г.П., Неклюдова П.А., Никонов А.М., Павлов В.Б., Петров А.К.

Vavilin K.V., Kralkina E.A., Kozlov G.P., Nekludova P.A., Nikonov A.M., Pavlov V.B., Petrov A.K.

Физический факультет МГУ,

119991 ГСП-1, Воробьевы горы, дом 1 стр.2, E-mail: ekralkina@mail.ru

The dependence of probe ion saturation current radial dependence on external magnetic field value is considered. The possibility is shown to obtain uniform within 95% plasma spot under conditions of resonance helicons and oblique langmuire waves excitation.

Введение

В настоящее время плазменные технологии широко используются в области земных и космических технологий. В частности индуктивный ВЧ разряд используется в полупроводниковой промышленности для травления подложек. Одним из требований, предъявляемых к источникам плазмы, является создание протяженных участков однородной плазмы. Существенное влияние на пространственное распределение параметров плазмы индуктивного ВЧ разряда оказывают соотношения между характерным геометрическим размером источника плазмы, толщиной скин-слоя, длиной свободного пробега электронов и длиной релаксации энергии электронов. Последние две величины определяются частотами столкновений электронов, которые в свою очередь, зависят от давления газа и энергетического распределения электронов. При наложении на разряд внешнего магнитного поля появляется еще один параметр, оказывающий существенное влияние на пространственное распределение параметров плазмы, а именно ларморовский радиус электронов. Оценки показывают, что уже при магнитном поле 5 Гс ларморовский радиус электронов оказывается существенно ниже радиуса источника плазмы. Более того ларморовский радиус оказывается сравнимым с характерным размером области вложения ВЧ мощности. Последнее говорит о том, что наложение внешнего магнитного поля приводит к смене нелокального режима ввода ВЧ мощности локальным при низких давлениях,

когда длина свободного пробега электронов существенно превышает не только толщину скин-слоя, но и радиус источника плазмы. Это открывает широкие возможности управления пространственным распределением параметров плазмы, т.к. наложение внешнего магнитного поля приводит к существенным изменениям области локализации ВЧ полей в плазме в области возбуждения связанных между собой геликонов и косых ленгмюровских волн.

Методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводились в цилиндрическом источнике плазмы диаметром 46 см и высотой 30 см. Индуктивный ВЧ разряд возбуждался с помощью соленоидальной антенны, расположенной на внешней поверхности источника плазмы. Антенна через систему согласования подключалась к ВЧ генератору, позволяющему изменять мощность в диапазоне 0 – 1 кВт. В работе использовались ВЧ генераторы с рабочей частотой 2, 4 и 13.56 МГц. Для создания магнитного поля в источнике плазмы использовались два соленоида, расположенные у нижнего и верхнего фланцев источника плазмы. Одним из наиболее значимых для технологических применений параметров является пространственное распределение ионного тока насыщения i_+ . Для измерения ионного тока насыщения в работе использовались два подвижных зонда, расположенных на расстоянии 2 и 15 см от нижнего фланца.

Измерения проводились в аргоне и смеси аргона с кислородом.

Результаты измерений

Рассмотрим поведение i_+ в центральном сечении источника плазмы при изменении индукции внешнего магнитного поля B . Результаты измерений, выполненные при давлении 4 мТор и рабочей частоте 4 МГц, показаны на рис.1.

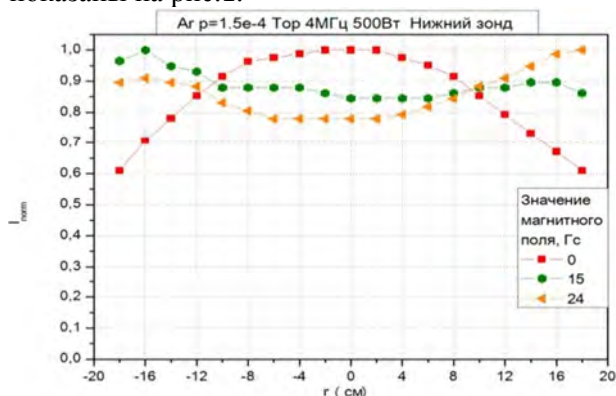


Рис.1. Радиальное распределение зондового ионного тока насыщения при магнитных полях 1, 15 и 24 Гс.

Из рис.1 видно, что увеличение B сопровождается изменением пространственного распределения ионного тока насыщения. При отсутствии магнитного поля значения ионного тока максимальны на оси источника плазмы. Рост B сначала приводит к выравниванию величин i_+ по радиусу источника, а затем к появлению провала в центральных областях разряда. Зондовые измерения показали, что при условиях наиболее однородного распределения ионного тока эффективная температура электронов в центральной области источника плазмы выше, чем на периферии.

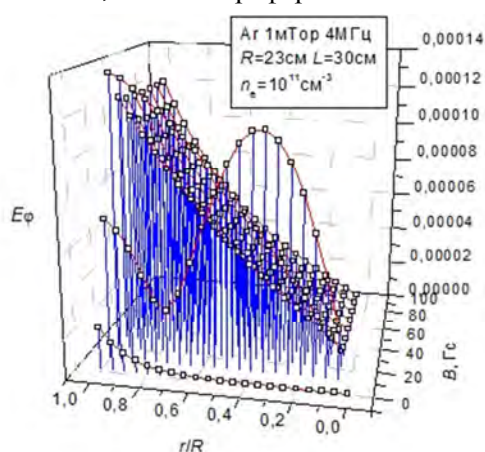


Рис.2. Пространственное распределение азимутального электрического поля. 4 МГц, 1 мТор.

Физически эффект перераспределения плотности ионного тока в разряде, по-видимому, связан с закономерностями проникновения ВЧ

полей в плазму. На рис. 2 показана рассчитанная [1] радиальная зависимость азимутального поля в плазме при различных значениях магнитного поля. Как видно, увеличение магнитного поля сначала приводит к проникновению ВЧ полей в центральные области разряда, а затем к их скинированию.

Наибольший диаметр пятна однородной в пределах 95% плазмы удалось получить в экспериментах при рабочей частоте 4 МГц. Рост рабочей частоты сопровождался увеличением емкостной составляющей разряда, приводящей к сужению области существования однородной плазмы (см. рис.3). При увеличении давления аргона характер изменения зависимости $i_+(r, B)$ сохраняется, однако, область однородности плазмы сужается (см. рис.4). Особенно заметно это проявляется в сечении у нижнего фланца источника.

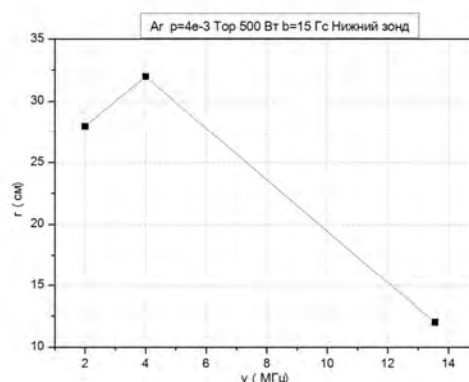


Рис.3. Зависимость диаметра пятна однородной в пределах 95% плазмы от частоты ВЧ генератора.

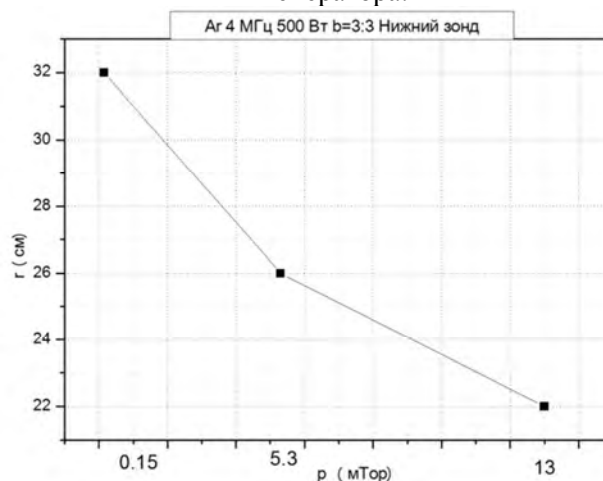


Рис.4. Зависимость диаметра пятна однородной в пределах 95% плазмы от давления аргона.

Расчеты радиального распределения ВЧ полей при более высоких давлениях показали, что с увеличением давления проникновение ВЧ полей в плазму ухудшается (см. рис.5), что и является причиной сужения области однородной плазмы, наблюдаемой в экспериментах.

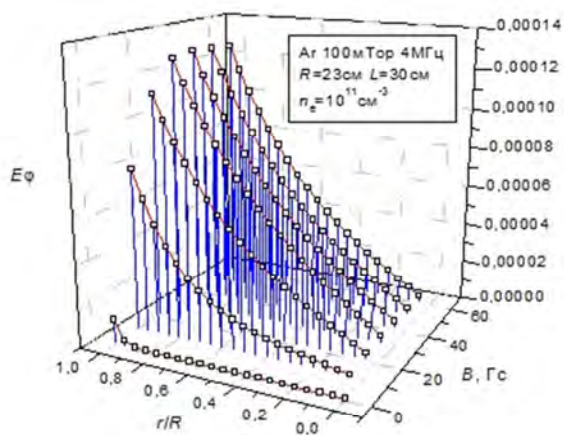


Рис.5. Пространственное распределение азимутального электрического поля. 4 МГц, 100 мТор.

Измерения показали, что добавление кислорода к аргону приводит к увеличению области однородности плазмы по сравнению с разрядом в чистом аргоне (см. рис.6). Это, по-видимому, связано с эффектом разделения смеси в результате катафореза.

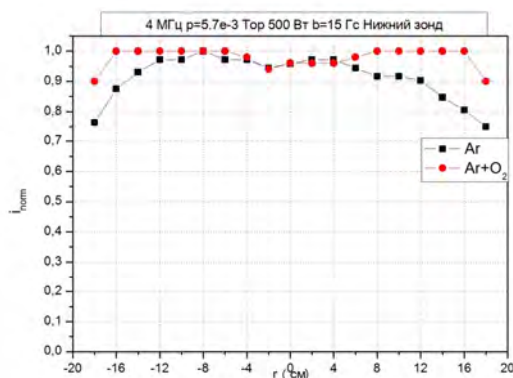


Рис.6. Радиальное распределение ионного тока в чистом аргоне и смеси аргона с кислородом.

Закключение

В области индукции внешнего магнитного поля 0 – 5 мТл существуют области резонансного поглощения ВЧ мощности, связанные с возбуждением геликонов и косых ленгмюровских волн. При магнитных полях более 5 Гс ларморовский радиус электронов

становится сравнимым с характерным размером изменения ВЧ полей. Это приводит при низких давлениях к смене нелокального режима ввода ВЧ мощности локальным. В области резонансного поглощения ВЧ мощности эффективная температура электронов в центре источника плазмы возрастает по сравнению с периферией, вне области резонанса нагрев электронов идет главным образом вблизи стенок. Варьируя величину магнитного поля, можно получить протяженную область с однородной концентрацией и температурой электронов с диаметром не менее 30 см. Наилучший результат можно получить, используя рабочую частоту 4 МГц.

Библиографический список

1. Кралькина Е. А.// *УФН*, **2008**. Том 178, №5, с.519 – 540.

Плазменный генератор активных форм кислорода

Plasma generator of active forms of oxygen

Гостев В.А., Лехто Э.Г., Стефанович Г.Б.

Gostev V.A., Lekhto E.G., Stefanovich G.B.

Петрозаводский Государственный Университет 185000 Петрозаводск, ул. Ленина, 33

E-mail: eriklekhto@yahoo.com

In this paper the gas-discharge method for producing active oxygen species. Experiments were performed to study the characteristics of the plasma flow, the distribution of bulk temperature flux, the emission spectrum in the longitudinal and cross-sectional density of the energy flux, current-voltage characteristics of the discharge.

Введение

Плазма представляет собой уникальную комплексную среду, содержащую заряженные частицы, активные радикалы, фотоны и т. д. Для многих применений биологии и медицине интерес представляют источники холодной плазмы. Холодная плазма позволяет осуществлять «мягкое» неразрушающее воздействие на биологические ткани и жидкости при одновременно сильных бактерицидном и стимулирующем эффектах. В некоторых областях связанных с обработкой легко воспламеняемых и легко разрушаемых веществ также необходимо иметь плазменные потоки низких температур.

Бактерицидная обработка и консервирование могли бы быть осуществлены при использовании в качестве бактерицидного агента – холодной плазмы. Метод отличается простотой применения, дешевизной оборудования, малой энергоемкостью.

Известно, что [5], [8], [9], [10] плазма преобладает сильным бактерицидным эффектом. Одним из физико-химических свойств холодной плазмы является присутствие в ней в значительных концентрациях активного кислорода.

Целью данной работы была разработка плазменного генератора активного кислорода. Внешний вид газоразрядного генератора показан на рис. 1. (а).

Принцип действия генератора активного кислорода (рис. 1. (б)) заключается в следующем. Плазмообразующий газ, в качестве которого выступает атмосферный воздух, от внешнего источника компрессора под давлением до 1.5 атм. через входной штуцер вводится в газоразрядный генератор. Пройдя через канал

внутри устройства, он поступает в разрядную камеру генератора.

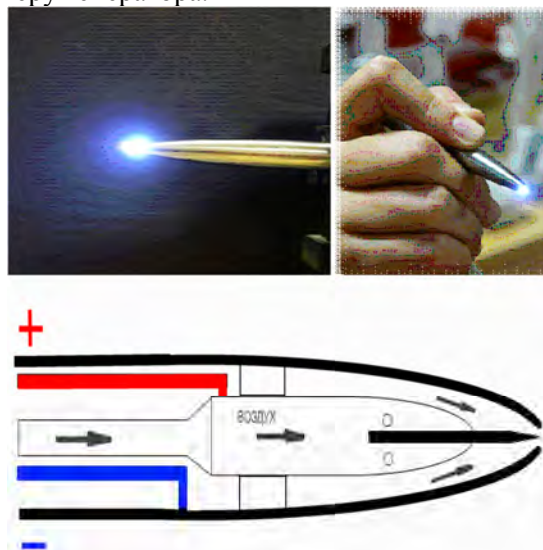


Рис. 1. (А) Внешний вид; (Б) Устройство газоразрядного генератора активного кислорода. Конструктивно генератор воздушно-плазменного потока выполнен в виде миниатюрного устройства.

Принципиальная схема генератора представлена на рисунке 2. Внешний высоковольтный источник (7) питания постоянного тока создаёт электрический потенциал в разрядном промежутке игла-сопло генератора, необходимый для возникновения его пробоя. Прошедший через возникший разрядный канал воздух ионизируется и, таким образом, на выходе генератора образуется плазменный поток.

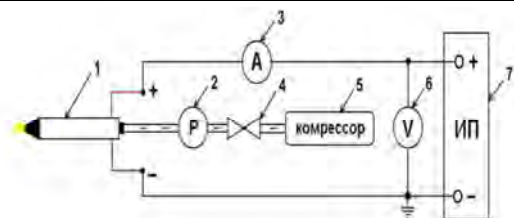


Рис. 2. Принципиальная схема генератора активного кислорода

Генератор активного кислорода включает головку (1); манометр (2) для измерения избыточного давления воздуха в разрядной камере генератора; вентиль (3), предназначенного для регулирования давления воздуха в разрядной камере; компрессора (4) для создания избыточного давления плазмообразующего воздуха; вольтметра (5) для измерения напряжения разряда и высоковольтный источник электропитания (6).

Результаты и их обсуждение

Вольтамперная характеристика приведена на рисунке 3. Пробой разрядного промежутка происходит при напряжении 2600 В. Рабочее напряжение горения разряда 1200-1400В при силе тока 10-15мА.



Рис. 3. Вольтамперная характеристика генератора активного кислорода.

В работе были проведены эксперименты по исследованию распределения среднemasовой температуры вдоль плазменного потока. Измерение производилось зондовым методом, где в качестве зонда использовался микродатчик температуры. Микродатчиком температуры служило полупроводниковое микротермосопротивление МТ-54. Размер микротермосопротивления составляет 0,9х1,0 мм.

График распределения среднemasовой температуры по длине плазменного потока приведен на рисунке 4. Начало отсчета расстояния велось от выхода сопла газоразрядного генератора. Эксперимент проводился при температуре окружающей среды $T_{\text{комн.}} = 22^\circ\text{C}$, напряжении горения разряда $U = 1400\text{ В}$ и давлении в разрядной камере $p = 1,5\text{ атм.}$



Рис. 4. Распределение температуры воздушно-плазменного потока.

Как показали результаты проведенного исследования, среднemasовая температура плазменного факела имеет значение 43°C в центре и 34°C на границе факела.

Измерение плотности потока энергии излучения микроплазменной струи в УФ диапазоне производилось с помощью УФ-Радиометра «ТКА-ПКМ»/12. Конструктивно данный прибор состоит из двух функциональных блоков: фотометрической головки и блока обработки сигнала, связанных между собой гибким многожильным кабелем. В фотометрической головке расположены три фотоприемных устройства на различные спектральные диапазоны УФ (А, В, С).

Измерение плотности потока энергии излучения проводилось в продольном направлении на расстоянии 3 см от выходного сопла газоразрядного генератора при напряжении разряда $U = 1400\text{ В}$ и давлении воздуха в разрядной камере $p = 1,5\text{ атм.}$ Результаты проведенных измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Плотность потока энергии излучения

Спектральный диапазон, нм	Плотность потока энергии излучения, Вт/м ²
315 – 400 (А-область)	$1,6 \pm 0,2$
280 – 315 (В-область)	$3,1 \pm 0,2$
200 – 280 (С-область)	$4,6 \pm 0,6$

Исследование спектра оптического излучения потока производилось с помощью многоканального высокоскоростного триггерного спектрометра AvaSpec-2048FT.

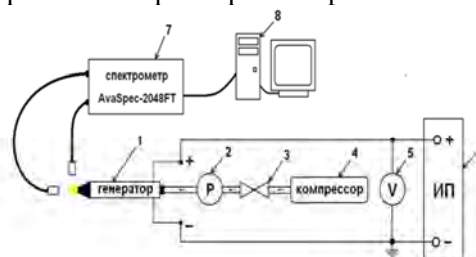


Рис. 5. Измерение спектра генератора активного кислорода.

Схема экспериментальной установки по регистрации спектров приведена на рисунке 5. Регистрация производилась как в видимой области спектра, так и в УФ диапазоне в продольном направлении по отношению к плазменному факелу с использованием в качестве плазмообразующего газа воздуха. Зарегистрированный в эксперименте спектр излучения приведен на рисунке 6.

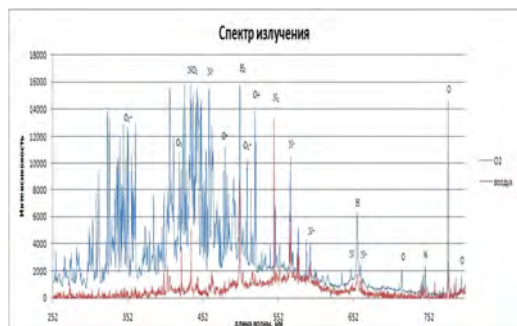


Рис. 6. Спектр излучения плазмы генератора активного кислорода.

В случае использования воздуха в качестве плазмообразующего газа в зарегистрированных спектрах были обнаружены интенсивные линии O , O^+ , N , N^+ , полосы молекул O_2 , O_2^+ , O_3 , N_2 , NO , а также атомарные линии элементов материала электродов. При использовании в качестве плазмообразующего газа кислород интенсивность спектральных линий резко возросла, особенно этот рост заметен в УФ области.

На основе проведенных исследований можно заключить, что данный генератор позволяет получать плазменный поток, с благоприятными для биологических объектов параметрами, который служит источником активных форм кислорода.

Библиографический список

1. Joshua M. Baughman, Vamsi K. Mootha. 2006. Buffering mitochondrial DNA variation // *Nature genetics* 38, 11, 1232-1233.
2. R. Moreno-Loshuertos et al. 2006 Differences in reactive oxygen species production explain the phenotypes associated with common mouse mitochondrial DNA variants // *Nature genetics* 38, 11, 1261-1268.
3. Зейдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линии — М.: Наука, 1977. — 800 с.
4. Ильясова Н.В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. — М.: Госгеолтехиздат, 1958. — 120 с.
5. Козлов Н.П., Пекшев А.В., Камруков А.С. Плазменные аппараты для медицины // *NO-терапия: теоретические аспекты, клинический опыт и*

проблемы применения экзогенного оксида азота в медицине. — М., 2001. — С.57-60.

6. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров / Под ред. С.Л. Мандельштама, М.Н. Аленцева. — М.: ИЛ, 1949. — 240 с.18. Русанов А.К.,
7. Стриганов А. Н., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. — М.: Атомиздат, 1966. — 900 с.
8. Danil Dobrynin, Kimberly Wasko, Gary Friedman, Alexander Fridman, Gregory Fridman Cold Plasma Sterilization of Open Wounds: Live Rat Model / *Plasma Medicine*, 1(2): 109–114 (2011)
9. F. Iza, G. J. Kim, S. M. Lee, J. K. Lee, J. L. Walsh, Y. T. Zhang, and M. G. Kong, "Microplasmas: Sources, particle kinetics, and biomedical applications," *Plasma Process. Polym.*, vol. 5, no. 4, pp. 322–344, Jun. 2008.
10. M. Laroussi and T. Akan, "Arc-free atmospheric pressure plasma jets: A review," *Plasma Process. Polym.*, vol. 4, no. 9, pp. 777–788, Nov. 2007.

ВЧ разряд при атмосферном давлении, возможности его использования для поверхностной модификации материалов ***RF discharge at atmospheric pressure. Possibilities of its application for surface modification of materials***

Кралькина Е.А., Павлов В.Б., Вавилин К.В., Плаксин В.Ю., Неклюдова П.А., Петров А.К.

Kralkina E.A., Pavlov V.B., Vavilin K.V., Plaksin V.U. Nekludova P.A., Petrov A.K.

Физический факультет МГУ, Россия, Москва, 119899, ГСП, Воробьевы Горы

E-mail: alpetrov57@gmail.com.com

The comparison of the surface modification obtained by 0.6 and 13.56 MHz atmospheric discharges treatment was carried out. There are considered their properties and structure. Some merits and demerits of both techniques were shown.

Введение

В течение последних лет стала очевидной тенденция использовать газовые разряды средних и повышенных давлений в промышленности, главным образом в плазмохимических приложениях. Обзор публикаций, посвященных исследованиям газового разряда при средних и повышенных давлениях, показывает, что, несмотря на то, что многие авторы указывают на широкие возможности применения разрядов в плазменных технологиях, в литературе отсутствует детальное понимание механизма физических процессов, протекающих в разрядах, а также сопутствующих их взаимодействию с поверхностью материалов. Настоящая работа представляет первые результаты по систематическому изучению свойств ВЧ разряда при атмосферном давлении совместно с результатами исследования воздействия разрядов на поверхность материалов.

Конфигурация разрядов и методика экспериментов

В экспериментах использовались два типа организации ВЧ разряда. В первом случае разряд зажигался в конфигурации острие-плоскость. Схема эксперимента показана на Рис.1. Разряд зажигался между острием 1 и заземленной пластиной 2, расстояние между которыми могло меняться в диапазоне 4-15 мм. В некоторых экспериментах на заземленную пластину помещался диэлектрик 3. Разряд помещался в поток воздуха, создаваемый газораспределителем 4. Разряд поджигался и поддерживался ВЧ генератором 5,

подключенным к электродам 1 и 2 с помощью согласующего устройства 6. Использовались ВЧ генераторы, работающие на частоте 0.6 и 13.6 МГц.

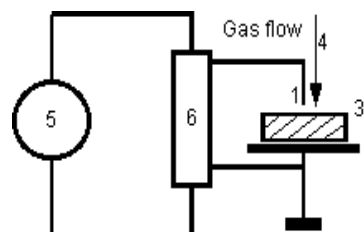


Рис.1. Схема эксперимента в геометрии острие-плоскость. 1–острие, 2–металлическая пластина, 3–образец, 4–газораспределитель, 5 – ВЧ генератор, 6–система согласования.

Вторым типом исследованных ВЧ разрядов являлся протяженный разряд, организованный с помощью устройства, изображенного на Рис.2. С помощью поджигного электрода 1 инициировался разряд между металлической струной 1 и металлической пластиной. Разряд помещался в поток воздуха, имевший продольную и поперечную относительно струны составляющие скорости, что обеспечивало необходимую однородность разряда.

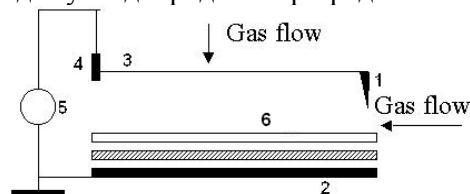


Рис.2. Схема эксперимента струна-плоскость 1–поджигной электрод, 2 – металлическая пластина, 3,4 – электроды, 5 – ВЧ генератор, 6 - образец.

Для изучения свойств разряда измерялись временные зависимости приложенного ВЧ напряжения и разрядного тока, вольтамперные характеристики разряда, усредненные по

времени значения потенциала плазмы относительно электродов. Схема электрических измерений представлена на Рис.3. ВЧ ток и напряжение генератора измерялись с помощью пояса Роговского и емкостного делителя, сигналы с которых регистрировались компьютером с ВЧ АЦП. ВЧ и постоянные напряжения между точками А, В, С, D измерялись с помощью емкостных делителей, а также катодных вольтметров.

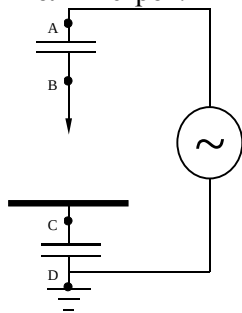


Рис.3. Схема электрических измерений.

Параллельно с электрическими измерениями измерялся спектр излучения разрядов, пространственное распределение интенсивности свечения разряда при различных значениях длины разрядного промежутка, частоты и мощности ВЧ генератора, расхода воздуха. Температура газа измерялась по вращательной структуре полос второй положительной системы азота.

Для изучения механизма формирования протяженного разряда проводилась видео съемка разряда. Кроме того изучалась корреляция сигналов фотодиодов, установленных вдоль разряда так, как показано на Рис.4.

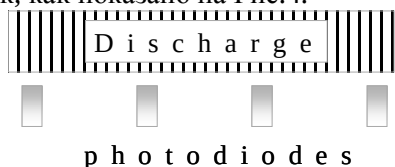


Рис.4. Схема измерений с фотодиодами.

Для изучения возможностей использования ВЧ разряда при атмосферном давлении для модификации поверхности материалов образцы различных материалов, предварительно очищенные этиловым спиртом, обрабатывались в разряде при их многократном сканировании через разрядный промежуток. После обработки в разряде измерялся контактный угол и адгезионная сила к скотчу 3М.

Результаты экспериментов

На Рис.5 показана вольт-амперная характеристика разряда в конфигурации острие-плоскость, поддерживаемого генератором, работающим на частоте 13.6 МГц. Для измерения ВА характеристики постепенно увеличивалась

мощность ВЧ генератора и регистрировались соответствующие величины ВЧ напряжения и тока. Участки ВА характеристики, соответствующие последовательно увеличивающимся значениям ВЧ мощности, отмечены буквами, следующими друг за другом, начиная с буквы А.

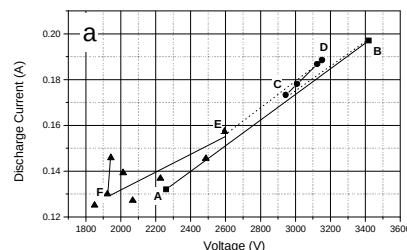


Рис.5. Вольт-амперная характеристика ВЧ разряда на частоте 13.6 МГц.

Участок АВ вольтамперной характеристики соответствует случаю, когда разряд отсутствует. После поджига разряда в точке В напряжение разряда понижается. Участок CD соответствует условиям, когда светящаяся часть разряда, возникающая вблизи иглы, не касается пластины. В этом случае ток разряда замыкается током отрицательных ионов и током смещения.

В точке D разряд касается пластины и появляется разрядный канал между плазмой и электродом. При этом уменьшается напряжение горения ВЧ разряда (точка E). Точка F соответствует переходу разряда в дугу. На Рис.5а показан полный ВЧ ток, имеющий активную и реактивную составляющие. Зависимость активной части разрядного тока от напряжения горения разряда показана на рис.5б. Можно видеть, что после заполнения плазмой пространства между иглой и пластиной в точке D при увеличении ВЧ мощности активный ток возрастает, а ВЧ напряжение падает, т.е. наблюдается стабильная мода разряда с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Причинами наблюдаемого эффекта по всей вероятности являются нагрев газа в разрядном канале, его контракция и термоэлектронная эмиссия с иглы.

Спектральные измерения показали, что в случае, если разряд сосредоточен только вблизи иглы, и не касается плоскости, интенсивность излучения молекул азота и их ионов максимальна вблизи иглы и монотонно уменьшается с увеличением расстояния до иглы. Если разряд занимает весь разрядный промежуток можно видеть появление второго максимума излучения около пластины (см. Рис. 6). Присутствие диэлектрической пластины между металлической пластиной и иглой качественно не меняет наблюдаемое явление. Появление второго максимума излучения может

быть, очевидно, приписано формированию слоя около пластины. Присутствие слоя около пластины, где размещаются образцы, поверхность которых модифицируется в разряде, указывает на значительную роль ускоренных ионов в изменении свойств обрабатываемых материалов, подобно ситуации в плазме низкого давления.

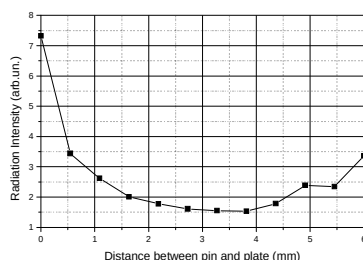


Рис.6. Зависимость интенсивности свечения разряда от расстояния от острья.

Измерения показали, что зависимость активного тока ВЧ разряда от времени близка к синусоидальной. Небольшой ангармонизм наблюдался только в случае малого расстояния между острием и пластиной (см. Рис. 7). Ситуация сильно изменяется при понижении рабочей частоты до 0.6 МГц. Даже по внешнему виду разряд на частоте 0.6 МГц отличается от разряда на частоте 13.6 МГц. Разряд на частоте 0.6 МГц состоит из большого числа микроразрядов, в то время, как разряд на 13.6 МГц, особенно на небольших расходах воздуха, является чисто факельным.

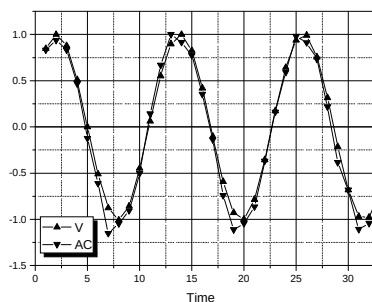


Рис.7. Осциллограмма активного тока. Разряд на частоте 13.6 МГц, а – длина разряда 15 мм, б – 5 мм.

Типичные зависимость ВЧ разрядного напряжения и активного тока на частоте 0.6 МГц от времени показаны на Рис.8, демонстрирующим существенный ангармонизм разрядного тока. В каждый полупериод, когда острие имеет положительный потенциал относительно пластины, происходит пробой разрядного промежутка.

Различие в разрядах на частоте 13.6 и 0.6 МГц, обнаруженное в экспериментах с разрядом острие–плоскость, проявляется и в механизме формирования протяженного ВЧ разряда. На рис.9 показаны результаты

обработки данных видео съемки разряда на частоте 13.6 МГц.

Можно видеть, что сначала поджигается разряд вблизи поджигного электрода, затем под действием потока воздуха факел перемещается вдоль струны пока не достигает электрода 4. Там разряд гаснет, а затем поджигается вновь вблизи поджигного электрода

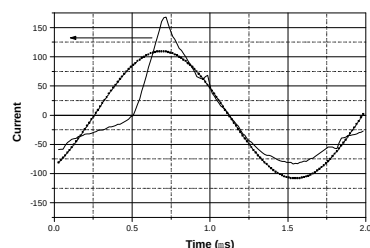


Рис.8. Осциллограммы активного тока. Разряд на частоте 0.6 МГц.

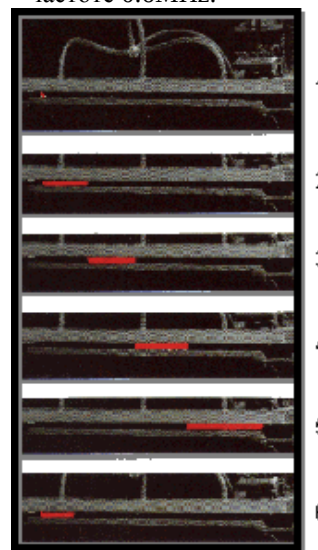


Рис.9. Результат видео съемки протяженного разряда на частоте 13.6 МГц discharge. Между кадрами разница во времени 40 мс.

. Увеличение поперечной скорости потока воздуха приводит к увеличению скорости перемещения факела. Полученный результат был подтвержден и в экспериментах с фотодиодами, расположенными вдоль протяженного разряда. Разница во времени между импульсами тока фотодиодов была пропорциональна расстоянию между фотодиодами и обратно пропорциональна скорости воздуха.

Формирование разряда на частоте 0.6 МГц при малых расходах воздуха отличается от описанного выше. Оказалось, что сигналы, регистрируемые фотодиодами, случайно распределены во времени. Это означает, что микроразряды случайным образом возникают вдоль струны и не перемещаются под действием потока воздуха. Время жизни одного микроразряда составляет 10-20 мс, после исчезновения одного микроразряда возникает новый, но в другом месте струны. Увеличение

ВЧ мощности приводит к одновременному появлению нескольких микроразрядов, привязанных к разным точкам струны. С увеличением расхода воздуха механизм формирования протяженного разряда изменяется и становится аналогичным механизму формирования протяженного разряда на частоте 13.6 МГц. Измерение усредненной по времени интенсивности свечения разряда в различных точках по его длине показало высокую однородность разряда. Увеличение расхода воздуха приводило также к выравниванию распределения свечения плазмы вдоль разрядного промежутка. Та же тенденция наблюдалась при анализе распределения температуры газа вдоль разрядного промежутка. (см. Рис.10).

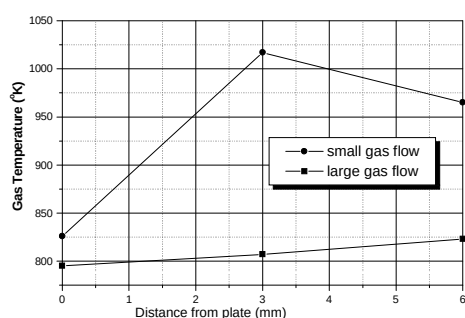


Рис.10. Зависимость газовой температуры от расстояния от металлической пластины.

Протяженные разряды на частоте 0.6 и 13.6 МГц использовались для модификации поверхности полимеров, в частности фторопласта, и металлов.

Результаты, полученные при обработке фторопласта в разряде на частоте 13.6 МГц представлены на Рис.11,12. Можно видеть, что обработка в разряде приводит к увеличению адгезии фторопласта, однако, для получения значимого результата необходимо многочисленное сканирование образца в разряде. Количество сканирований можно уменьшить, увеличив скорость воздуха и уменьшив скорость сканирования образцов. Однако, анализ поверхности обработанного фторопласта показал, что обеднение поверхности фтором, приводящее к росту адгезии, неоднородно по поверхности образца. Для улучшения результата был использован разряд на частоте 0.6 МГц с очень небольшим протоком воздуха. Как видно, значительный рост адгезии фторопласта был

достигнут при существенно меньшем числе сканирований.

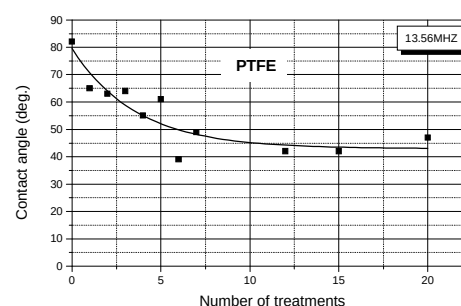


Рис.11. Зависимость контактного угла от числа сканирований фторопласта в разряде на частоте 13.6 МГц.

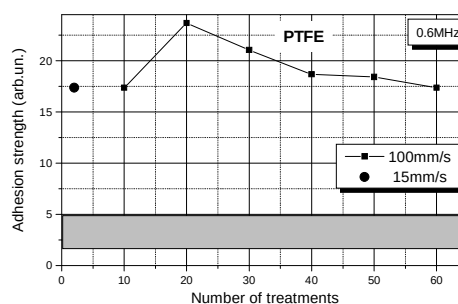
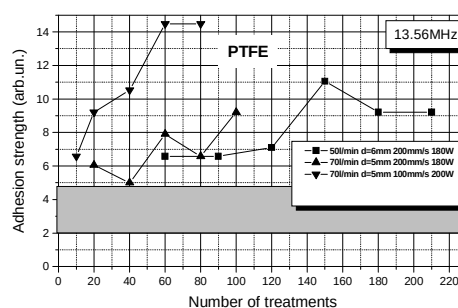


Рис.12. Зависимость адгезионной силы от числа сканирований фторопласта в разряде на частоте 13.6 МГц и 0.6 МГц (серым цветом – без обработки).

Эксперименты показали, что в результате обработки образцов в разряде происходит существенное снижение контактных углов материалов. Так в случае фторопласта, полиэтилена, полиимида и винил хлорида были получены значения 40°, 20°, 20°, 25° соответственно, а в случае алюминия и нержавеющей стали – 10-20°. Результаты обработки различных видов стекла приведены в таблице 1.

	без обработки	обработка спиртом	обработка разрядом	спирт+разряд
Сырое стекло	30°	19°	12°	7°
ИУ стекло	43°	18.5°	18°	4.5°

Газовый разряд с жидким электролитным катодом в режиме возникновения контрагированных каналов

Gas discharge with liquid electrolyte cathode in the mode of occurrence of the constricted channels

Тазмеев Х.К., Тазмеев А.Х.

Tazmeev Kh.K., Tazmeev A.Kh.

Набережночелнинский институт Казанского (Приволжского) федерального университета, 423812, г. Набережные Челны, проспект Сююмбике, 10А

E-mail: tazmeevh@mail.ru

Gas discharge between liquid electrolyte and a copper electrode at capacities that make up tens of kilowatts is experimentally investigated. As the liquid electrolyte is used the aqueous solution of sodium chloride. Identification of conditions of occurrence of the constricted channels. The electrical and spectral characteristics of the discharge in such conditions were studied.

Введение

При использовании жидкого электролита в качестве катода плазма образуется преимущественно из жидкофазного вещества. Свойства плазмы и характеристики газового разряда напрямую зависят от химического состава электролита, что подтверждается целым рядом экспериментальных исследований, проведенных с различными электролитами в широком диапазоне изменения тока, межэлектродного расстояния и других параметров [1-6]. Варьированием состава электролита можно получить плазму, содержащую разные химически активные компоненты. Целью данной работы явилось изучение характеристик газового разряда с жидким электролитным катодом при возникновении контрагированных каналов, которые служат дополнительными источниками химически активных частиц, таких как возбужденные атомы, ионы и электроны.

Эксперимент

В качестве электролита использовались растворы поваренной соли в дистиллированной воде. Электролит вытекал из емкости 1 в форме цилиндра диаметром $D = 75$ мм в вертикальном направлении вверх (рис. 1). Токоподводящим элементом служила графитовая пластина 2, размещенная внутри цилиндра. Разряд горел между электролитом 3 и медным анодом 4, охлаждаемым водопроводной водой. Длина l разрядного промежутка устанавливалась в пределах от 30 до 60 мм. На графитовую

пластину и анод подавалось напряжение от трехфазного двухполупериодного выпрямителя с выходным напряжением 3200 В. Пульсации напряжения сглаживались индуктивно-емкостным фильтром. Регулирование разрядного тока осуществлялось ступенчатым изменением балластного резистора, включенного в цепь электрического питания.

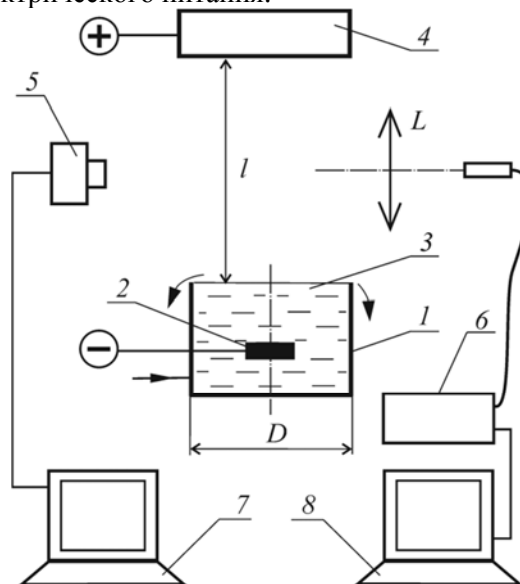


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Концентрация C и удельная электрическая проводимость σ электролита измерялись кондуктометром АНИОН 4150. Ток I и напряжение U , подаваемое на пластину 2 и анод 4, регистрировались осциллографом АКИП-15/1. Мгновенные изображения разряда фотографировались скоростной камерой ВИДЕОСКАН-415.

Спектры излучения фиксировались быстродействующим оптоволоконным

спектрометром AvaSpec-3648 в диапазоне длин волн 484-708 нм с разрешением 0,15 нм (дифракционная решетка 1200 штрихов/мм, входная оптическая щель 10 мкм). Изображение плазменного столба с помощью собирающей линзы L проецировалось целиком на вход оптоволоконного кабеля. Скоростная видеокамера 5 и спектрометр 6 были функционально связаны с компьютерами 7 и 8.

Результаты и их обсуждение

Возникновению контрагированных каналов в разрядной области способствовало уменьшение концентрации (соответственно, удельной электрической проводимости) электролита. На рис. 2 представлены фотографии, снятые в моменты появления таких каналов.

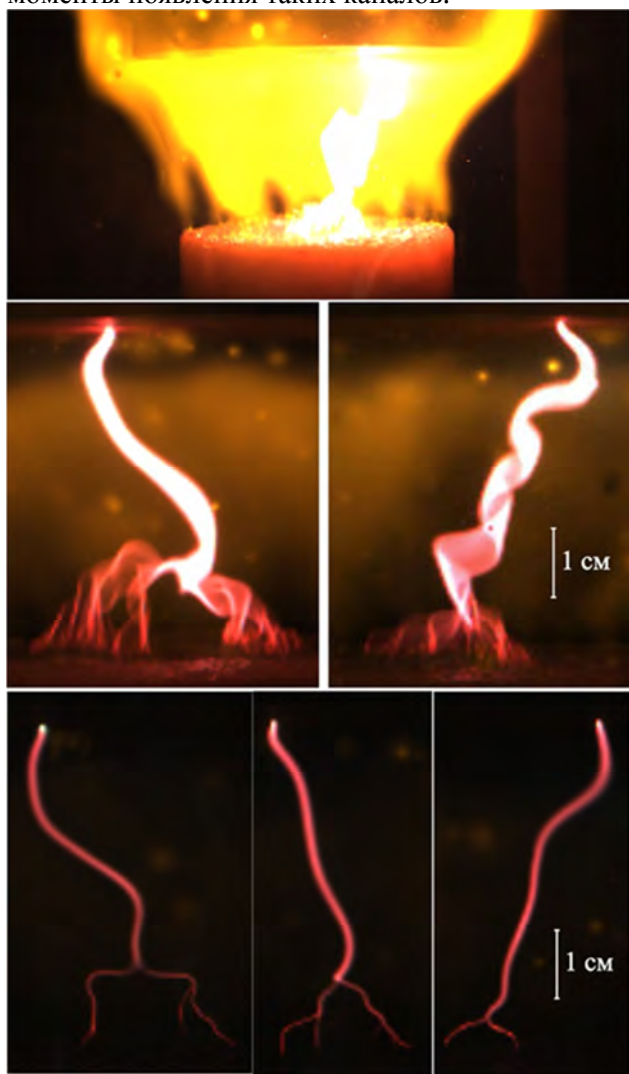


Рис. 2. Общий вид газового разряда (верхнее фото) и контрагированные каналы: $I = 12 \pm 0,5$ А, $l = 5$ см, $\sigma = 2,0 \pm 0,1$ мСм/см ($C = 1,0 \pm 0,1$ г/л), экспозиция 196 мкс и 3 мкс (нижний ряд)

На общем виде газового разряда, который сфотографирован с максимально открытой диафрагмой, контрагированный канал выделяется как яркий участок (рис. 2, верхнее

фото). Кадры, снятые с прикрытой диафрагмой, раскрывают световую гамму изображений. Как видно, в отличие от желтого фона, создаваемого излучением натрия, контрагированные каналы выделяются окраской в светло-красный цвет (рис. 2, средний ряд). При этом изображение контрагированного канала получается в виде сложных извилистых фигур с разветвлениями, опирающимися на поверхность электролита. В кадрах, снятых с меньшей экспозицией, наблюдается одинаковая окраска по всей длине контрагированного канала. Из монотонности окраски следует, что в канале численно преобладают возбужденные частицы одного сорта. Наиболее вероятными кандидатами на роль таких частиц являются атомы водорода, поскольку газообразный водород выделяется в катодных процессах электролиза и поступает в область разряда.

Фотоснимки, представленные на среднем и нижнем рядах рис. 2, выполнены с экспозициями, отличающимися более чем в 60 раз. Сравнивая их можно сделать вывод, что сложные причудливые изображения контрагированных каналов (на кадрах с большей экспозицией) образуются наложением друг на друга более простых фигур (на кадрах с меньшей экспозицией).

Наличие излучающих атомов водорода подтверждается результатами спектральных исследований. В спектре излучения газового разряда присутствуют бальмеровские линии водорода H_α и H_β , и в момент появления контрагированных каналов линия H_α получается намного интенсивнее желтой D-линии натрия (рис. 3).

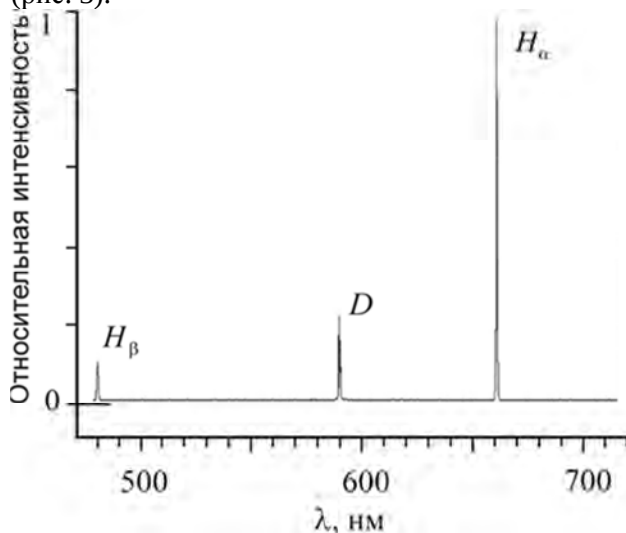


Рис. 3. Спектр излучения газового разряда

Поскольку возникновение и исчезновение контрагированных каналов происходило практически мгновенно, спектры регистрировались без усреднения с

минимальным временем интегрирования в режиме максимального быстрого действия спектрометра. В частности, для спектра, приведенного на рис. 3 в качестве примерного, время интегрирования составило 0,25 мс.

Осциллограммы тока и напряжения позволяют определить продолжительность существования Δt отдельных каналов, а также частоту их возникновения. На примере осциллограмм, представленных на рис. 4, видно, что среднее значение Δt измеряется в миллисекундах и находится в пределах от 2 до 8 мс.

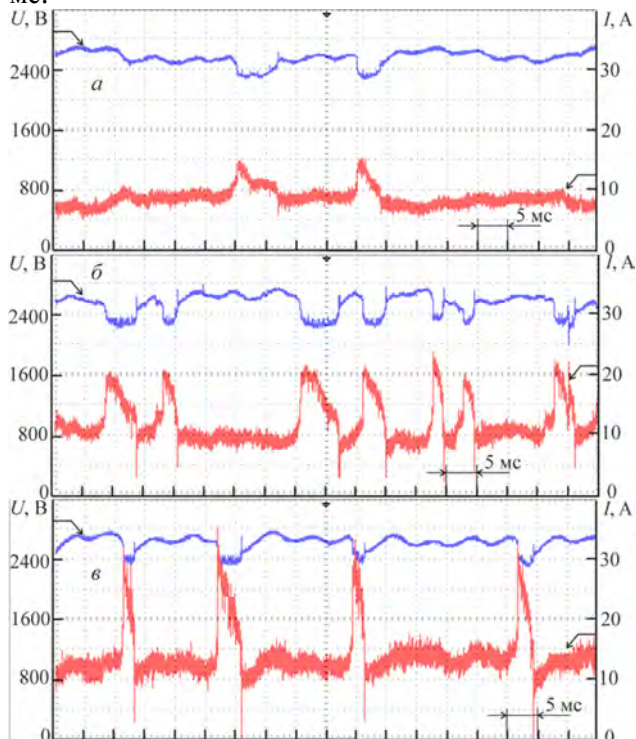


Рис. 3. Осциллограммы токов и напряжений: $l = 5$ см, $\sigma = 2,4 \pm 0,1$ мСм/см ($C = 1,2 \pm 0,1$ г/л), $a - R_{\text{балл}} = 52,5$ Ом, $b - 34$, $v - 14,5$

Как следует из осциллограмм, параметры контрагированных каналов существенно изменяются при уменьшении балластного сопротивления. Они возникают чаще и максимальный ток через единичный канал возрастает. При этом в изменении Δt какие-либо закономерности в явном виде не обнаруживаются. В моменты возникновения контрагированных каналов напряжение U , регистрируемое между анодом и токоподводящей графитовой пластиной снижается.

Увеличение тока происходит потому, что при возникновении контрагированного канала уменьшается электрическое сопротивление разрядной области, соответственно, и общее сопротивление электрической цепи. По этой же причине, т.е. из-за снижения общего электрического сопротивления, растёт

максимальное значение тока в контрагированном канале при уменьшении балластного сопротивления $R_{\text{балл}}$.

Наличие в спектре излучения бальмеровских линий водорода даёт возможность оценить электронную температуру T_e плазмы в контрагированном канале. В качестве примера в таблице представлены значения T_e , рассчитанные по методу относительных интенсивностей. Использованы спектры излучения газового разряда при условиях: $l = 5$ см, $\sigma = 2,4 \pm 0,1$ мСм/см ($C = 1,2 \pm 0,1$ г/л)

Таблица. Электронная температура T_e

$\tau_{\text{инт}}$, мс	T_e , К				
	1	2	3	4	5
0,12	4926	4980	5039	5178	5468
0,25	4209	4500	5091	5367	5677
0,50	4993	5039	5340	5747	6282
1,00	4298	5059	5607	5835	6451

Расчетные значения T_e колеблются в значительно широком интервале. По-видимому, причиной такого разброса значений T_e является то, что интегрирование сигнала спектрометром не всегда совпадает во времени с моментом достижения максимума разрядного тока. Согласно расчетным данным максимальное значение тока в контрагированном канале находится в пределах 5500 – 6500 К.

Опыты показали, что газовый разряд горит в режиме возникновения контрагированных каналов непрерывно без ограничений во времени. При этом мощность, выделяемая в разряде, находится в пределах десятков киловатт. Таким образом, установлены режимы горения, которые могут расширить возможности применения газового разряда с жидким электролитным катодом в энергоемких технологиях.

Библиографический список

1. Слугинов Н.П. // *Журнал Русск. физ.-хим. общества* **1878**. Т. 10, вып. 8, физ. часть 2. С. 241.
2. Гайсин Ф.М., Гизатуллина Ф.А., Камалов Р.Р. // *Физика и химия обработки материалов* **1985**. № 4. С. 43.
3. Webb M.R., Andrade F.J., Gamez G., McCrindle R., Hieftje G.M. // *J. Anal. At. Spektrom.* **2005**. Vol. 20, p. 1218
4. Максимов А.И., Хлюстова А.В. // *Химия высоких энергий* **2009**. Т. 43, №3. С.195
5. Bruggeman P., Leys C. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**. Vol. 42, N 5. P. 053001.
6. Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // *Изв. высш. уч. зав. Сер.: Химия и хим. технол.* **2011**. Т. 54, №6. С. 3.

Измерение параметров плазмы в сильноточном ДБР в смесях He+Ar, He+Xe

Measurement of plasma parameters in a high-current DBD in mixtures of He+Ar, He+Xe

Акишев Ю.С., Апонин Г.И., Грушин М.Е., Каральник В.Б., Кочетов И.В.,
Петряков А. В., Трушкин Н.И.

Akishev Yu.S., Aponin G.I., Grushin M.E., Karalnik V.B., Kochetov I.V., Petryakov A.V., Trushkin N.I.

ГНЦ РФ ТРИНИТИ, 142190, г.Москва, г.Троицк, ул. Пушкиновых, вл.12

E-mail: trushkin@triniti.ru

The results of experimental studies of the combined barrier discharge (CBD) in the mixtures of inert gases are presented in this paper. The high-current regime of CBD was induced by superposition of a high-voltage pulse with a short leading edge on the stationary sinusoidal dielectric barrier discharge. It is shown that the superposition of high-voltage pulse in a certain phase of the sinusoidal voltage can increase the density of the discharge plasma up to $n_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Введение

Разработка новых методов генерации пространственно однородной неравновесной низкотемпературной плазмы высокой плотности (на уровне $n_e \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$) на большой площади при средних и повышенных давлениях газа ($P = 50 - 760 \text{ Тор}$) представляет значительный интерес как для физики газового разряда, так и для многих практических приложений: создание плазменных экранов от радаров, разработка новых лазеров и высокоэффективных источников света, плазмохимия и т.д. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по измерению параметров плазмы в комбинированном барьерном разряде (КБР) в смесях He + Ar и He + Xe при давлении $P = 130 \text{ Тор}$. Комбинированный барьерный разряд формировался путем наложения на стационарный барьерный разряд (БР) высоковольтных (ВВ) импульсов напряжения с коротким передним фронтом $\tau_f \approx 10-30 \text{ нс}$ и длительностью на полувысоте $\sim 10 \text{ мкс}$. В КБР синусоидальное напряжение невысокой амплитуды создает однородную затравочную плазму, в то время как ВВ импульсы формируют плазму высокой концентрации.

Описание эксперимента

Исследования динамики развития КБР и измерения параметров плазмы проводились в плоской симметричной геометрии БР. В качестве диэлектрических барьеров использовались керамические пластины из окиси алюминия размером $60 \times 60 \text{ мм}$ и толщиной 1.5 мм , на которые были нанесены металлические электроды размером $40 \times 40 \text{ мм}$. Межэлектродное

расстояние равнялось 10.5 мм . Частота синусоидального напряжения стационарного БР варьировалась в пределах $f = 1 - 100 \text{ кГц}$. На стационарный БР накладывались ВВ импульсы отрицательной и положительной полярности с амплитудой $3-7 \text{ кВ}$, что существенно превышало амплитуду синусоидального напряжения. Момент наложения высоковольтного импульса был синхронизован с фазой синусоидального напряжения и варьировался в пределах его периода. Пространственно - временная динамика развития разряда исследовалась с помощью многокадрового электронно – оптического преобразователя (ЭОП) ЛВ-03, кадры которого были синхронизованы с осциллограммами тока и напряжения разряда. Регистрация осциллограмм тока и напряжения КБР осуществлялась с помощью многоканального осциллографа Tektronix DPO – 2024. Получаемые с помощью этого комплекта аппаратуры экспериментальные результаты позволяли рассчитывать временную динамику плотности тока КБР. Динамика напряженности электрического поля в разряде определялась по отношению интенсивностей спектральных линий 1^+ ($\lambda = 391.4 \text{ нм}$) и 2^+ ($\lambda = 337.1 \text{ нм}$) систем азота [1], который добавлялся в исходную газовую смесь в количестве $0.01 - 0.1\%$, и по отношению интенсивностей синглетных спектральных линий HeI ($\lambda = 667.8 \text{ нм}$ и $\lambda = 728.1 \text{ нм}$) [2]. Температура нейтрального газа в разряде измерялась по неразрешенной вращательной структуре 2^+ системы азота (секвенция $\Delta = -2$). Спектр излучения стационарного барьерного разряда, усредненный по многим периодам напряжения, регистрировался с помощью оптоволоконного

спектрометра "Avantes" (AvaSpec-2048-FT-RM, спектральное разрешение $\sim 0.1-0.2$ нм, $\lambda = 235 - 800$ нм). Динамические спектральные исследования плазмы проводились с помощью монохроматора МУМ, сигнал которого регистрировался ФЭУ-100 и поступал (совместно с сигналами тока и напряжения разряда) на осциллограф Tektronix DPO – 2024.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена фотография стационарного БР ($f = 10$ кГц), сделанная с помощью камеры Canon EOS 550 D при экспозиции 17 мс.



Рис.1. Фотография стационарного БР. Смесь He + Ar (5%), $P = 130$ Тор, $f = 10$ кГц.

Видно, что стационарный БР достаточно однороден поперек тока. Соответствующая осциллограмма тока и напряжения стационарного БР приведена на рис. 2.

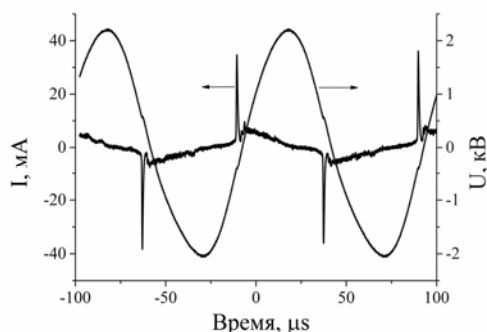


Рис.2. Осциллограмма тока и напряжения стационарного БР. Смесь He + Ar (5%), $P = 130$ Тор, $f = 10$ кГц.

На рис.3 приведена осциллограмма напряжения разряда в грубом масштабе времени, показывающая динамику напряжения при наложении на стационарный БР ВВ импульса напряжения.

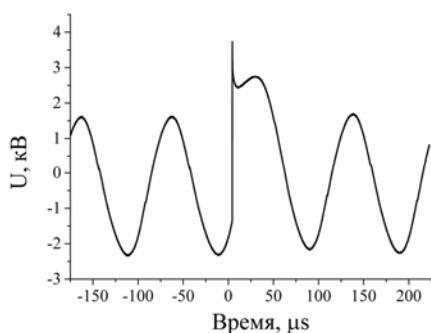


Рис.3. Осциллограмма напряжения КБР. Смесь He + Ar (5%), $P = 130$ Тор, $f = 10$ кГц, $U_n = 4$ кВ.

Детальные осциллограммы тока и напряжения разряда в указанных выше условиях представлены на рис. 4.

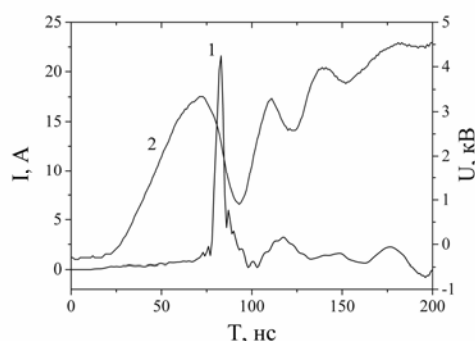


Рис.4. Осциллограмма тока и напряжения КБР. (1) – ток, (2) – напряжение. Смесь He + Ar (5%), $P = 130$ Тор, $f = 10$ кГц, $U_n = 4$ кВ.

Исследования показали, что амплитуда импульса тока КБР существенно зависит от амплитуды ВВ импульса, фазы наложения ВВ импульса и от соотношения He:Ar и He:Xe в газовой смеси. Отметим, что Ar и Xe в этих газовых смесях выступают как легкоионизуемые добавки. На рис.5, для примера, приведены зависимости амплитуды тока КБР и отношения интенсивностей спектральных линий $\lambda = 391.4$ нм и $\lambda = 337.1$ нм от амплитуды ВВ импульса для газовой смеси He:Ar (5%), а на рис.6 – зависимость амплитуды тока КБР от процентного содержания аргона в газовой смеси He:Ar.

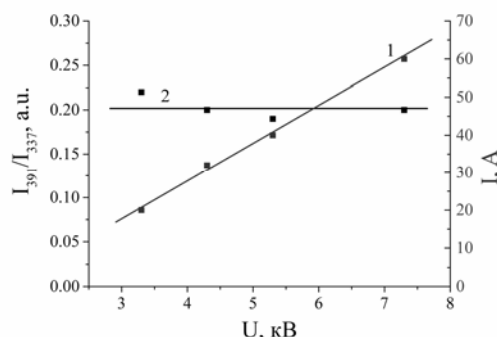


Рис.5. Зависимость амплитуды тока КБР (1) и отношения интенсивностей спектральных линий $\lambda = 391.4$ нм и $\lambda = 337.1$ нм (2) от амплитуды ВВ импульса. Смесь He + Ar (5%), $P = 130$ Тор.

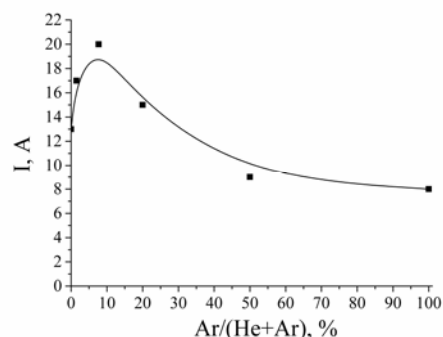


Рис.6. Зависимость амплитуды тока КБР от процентного содержания аргона в газовой смеси He:Ar. $P = 130$ Тор, $U_n = 3$ кВ.

Видно, что зависимость амплитуды импульса тока КБР от содержания Ar носит

немонотонный характер с максимумом при $\text{Ar}/\text{He} + \text{Ar} = (5-10)\%$. Аналогичная зависимость от концентрации легкоионизируемой добавки (Xe) наблюдается и для газовой смеси $\text{He}:\text{Xe}$. Эксперимент показал, что в любой газовой смеси максимальная амплитуда тока КБР получается, когда ВВ импульс напряжения накладывается не в максимуме тока БР, а перед ним. Так, при частоте синусоидального напряжения $f = 10$ кГц максимальная амплитуда тока КБР получается, если ВВ импульс напряжения накладывается за 2 – 4 мкс до импульса тока БР. При оптимальной фазе наложения ВВ импульса амплитуда тока КБР в $(1-2) \cdot 10^3$ раз превышает амплитуду тока БР. При наложении ВВ импульса в максимуме тока БР амплитуда импульса тока КБР уменьшается в 2 – 3 раза. На рис. 7 (а–е) приведены ЭОП фотографии, синхронизованные с осциллограммой тока и напряжения КБР (Рис.7, ж), демонстрирующие динамику развития КБР.

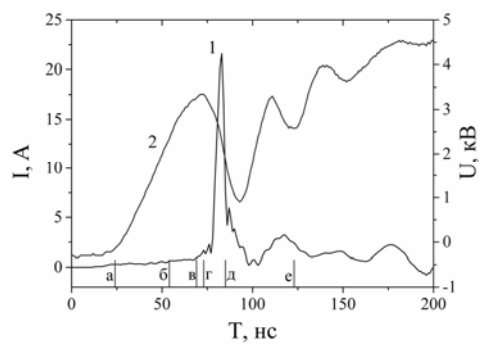
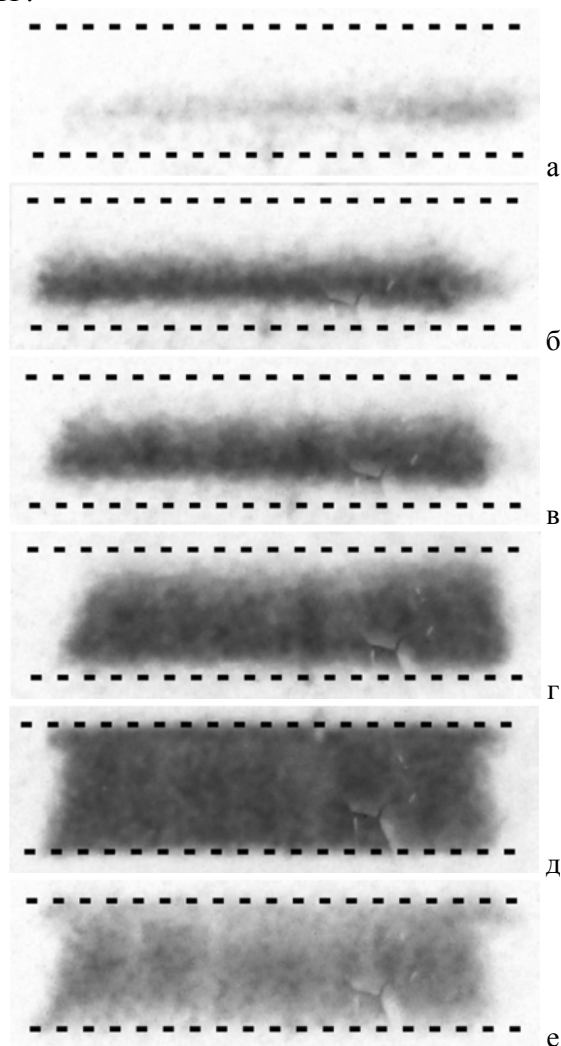


Рис.7. Динамика развития КБР. Кадры ЛВ – 03, $\tau_{\text{эксп}} = 100$ нс. Смесь $\text{He}:\text{Ar}$ (5%), давление $P = 130$ Тор, амплитуда ВВ импульса $U_{\text{и}} = 3$ кВ.

На кадрах (а–е) пунктирные линии показывают положение электродов: анод находится снизу, катод – сверху. Рис.7ж – осциллограммы тока (1) и напряжения (2) КБР. Метки (а–е) на рис. 7ж показывают моменты срабатывания ЭОП. Точка на нижнем электроде – опорная метка лазера.

Анализ ЭОП-фотографий показал, что при наложении ВВ импульса примерно в середине межэлектродного промежутка формируется плоская волна ионизации (рис.7а), которая начинает распространяться к обоим электродам, оставляя позади себя пространственно однородную плазму высокой концентрации ($n_e \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Скорость распространения волны ионизации увеличивается с ростом амплитуды ВВ импульса: $V \approx 8 \cdot 10^6$ см/с при $U = 3$ кВ и $V \approx 2.5 \cdot 10^7$ см/с при $U = 7$ кВ.

На рис.8 приведена обобщенная осциллограмма, демонстрирующая временную динамику тока, напряжения, интенсивностей спектральных линий азота $\lambda = 391.4$ нм и $\lambda = 337.1$ нм и напряженности электрического поля в процессе развития КБР.

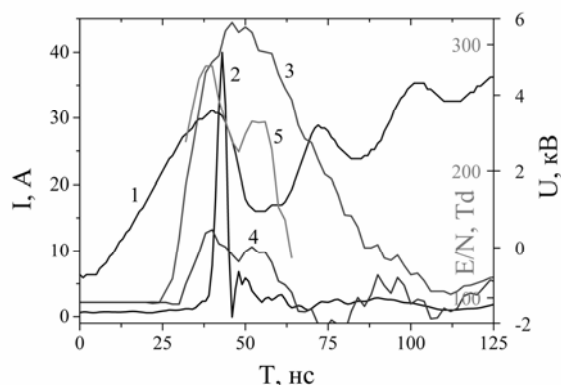


Рис.8. Динамика напряжения (1), тока (2) КБР, интенсивностей спектральных линий азота (3,4), и напряженности электрического поля (5). Смесь $\text{He} + \text{Ar}$ (5%), $P = 130$ Тор, $U_{\text{и}} = 5$ кВ.

На рис. 9 представлены результаты численного моделирования отношения интенсивностей спектральных линий азота $\lambda =$

391.4 нм и $\lambda = 337.1$ нм в зависимости от напряженности электрического поля для газовой смеси He:Ar (5%) при различном содержании азота. Видно, что при высоких $E/N \geq 80$ Td добавки азота в количестве 0.01 -1% не влияют на отношение интенсивностей этих линий.

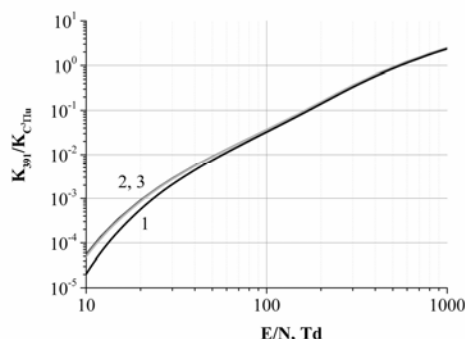


Рис.9. Отношение интенсивностей линий азота $\lambda = 391.4$ нм и $\lambda = 337.1$ нм. Численный расчет. Смесь He: Ar (5%), $P = 130$ Тор, (1) – $N_2(1\%)$, (2) – $N_2(0.1\%)$, (3) – $N_2(0.01\%)$.

Следует отметить, что результаты определения напряженности электрического поля в КБР по отношению интенсивностей линий азота достаточно хорошо согласуются с результатами измерения поля, полученными по отношению интенсивностей спектральных линий гелия. На рис. 10 приведены полученные в эксперименте зависимости максимальной напряженности электрического поля в КБР от амплитуды ВВ импульса для двух газовых смесей. Видно, что максимальная напряженность электрического поля в КБР слабо зависит от амплитуды ВВ импульса.

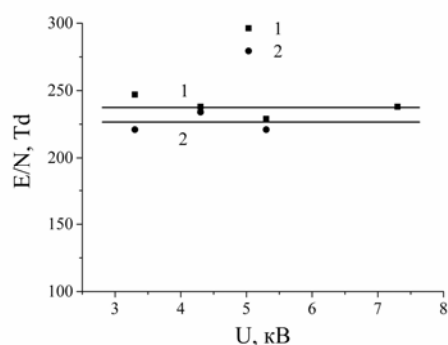


Рис.10. Зависимость максимальной напряженности электрического поля в КБР от амплитуды ВВ импульса. 1 – смесь He: Ar (5%), 2 – смесь He: Xe (2%), $P = 130$ Тор.

На рис.11 приведен пример полученного в эксперименте и модельного спектров азота (2^+ система, секвенция $\Delta = -2$) в стационарном БР, которые были использованы для определения температуры газа [3]. Вращательная (поступательная) температура оказалась равной $T_r = 400$ К, колебательная $T_v = 3000$ К.

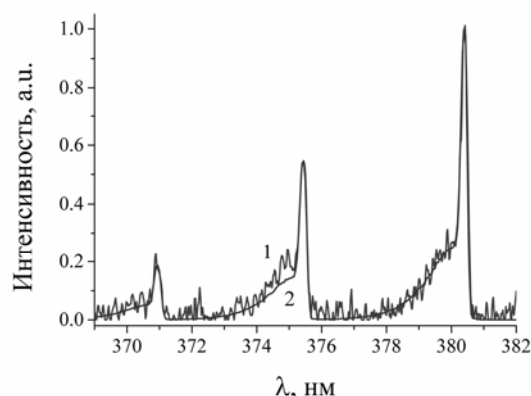


Рис.11. Экспериментальный (1) и модельный (2) спектр азота в стационарном БР. Смесь He: Ar (5%), $P = 130$ Тор, $f = 10$ кГц.

На рис.12 изображен модельный спектр азота и несколько экспериментальных точек для определенных длин волн, полученные в КБР. Сравнение Рис. 11 и Рис.12 показывает, что колебательные температуры в стационарном БР и КБР совпадают, в то время как вращательная температура в КБР получилась выше (600К), чем в стационарном БР.

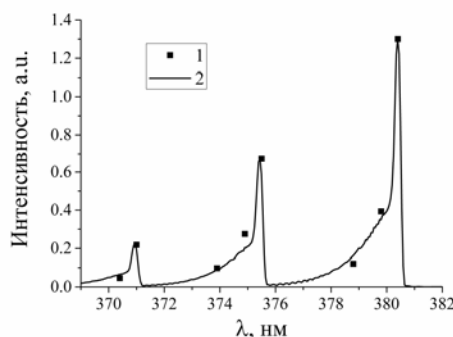


Рис.12. Экспериментальный (1) и модельный (2) спектр азота (2^+ система, секвенция $\Delta = -2$) в КБР. Смесь He: Ar (5%), $P = 130$ Тор. $U_n = 3$ кВ.

Измеренные величины плотности тока и приведенной напряженности электрического поля в КБР позволили определить плотность плазмы в разряде. В зависимости от экспериментальных условий, плотность плазмы варьируется в пределах $n_e = 3 \cdot 10^{12} - 10^{13}$ см $^{-3}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-02-01198).

Библиографический список

1. Paris S., Aints M., Laan M. And Valk F. // J.Phys, D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 1179.
2. Ivkovic S., Stefanovic G., Obradovic B., Cvetanovic N. and Kuraica M. J.// Phys, D: Appl. Phys. 2014. V. 47. 055204 (10PP).
3. Laux C., Spence T., Kruger C. and Zare R.// Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V.12. P. 125.

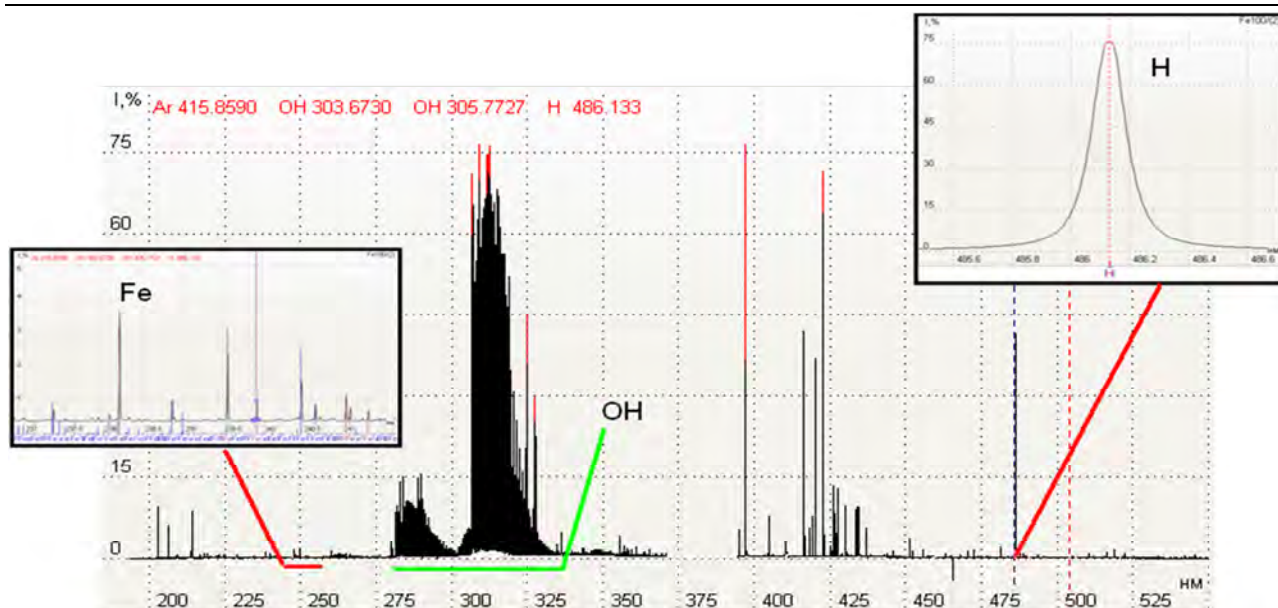


Рис.2. Зарегистрированный анализатором МАЭС спектр СВЧ плазмы

Изображение плазмы фокусировалось на входную щель спектрометра с помощью однолинзовой осветительной схемы в размере 1:1. Плазма представляет собой тороидальную структуру длиной около 40 мм с внутренним и наружным диаметрами 1-2 мм, 3-4 мм соответственно.

Для оптимизации передачи электромагнитной энергии в разряд и увеличения температуры плазмы необходимо иметь представления о ее свойствах, таких как температура и плотность свободных электронов, температура тяжелых частиц, наличие локального термодинамического равновесия (ЛТР).

На рисунке 2 представлен зарегистрированный спектр СВЧ плазмы, в котором содержатся спектральные линии водорода, атомарные и ионные линии железа, полосы OH электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ [6], позволяющие определить необходимые параметры. Спектр зарегистрирован при рабочей мощности магнетрона 1 кВт. Высота входной щели спектрометра равна 1 мм. Базовая экспозиция составляла 500 мс. Водный раствор вводился непосредственно в плазму с помощью распылителя Мейнхарда со скоростью 0,02 мл/мин.

1.Определение плотности электронов в плазме

Уширение излучаемых плазмой спектральных линий вследствие эффектов давления описываются общим законом $\Delta\omega = C/\Gamma^n$ с различными значениями n для разных типов взаимодействия. Случаи $n=2$ и $n=4$ (линейный и квадратичный Штарк-эффект) обусловлены

зарядами соседних ионов и электронов, действующих на атомы [7].

Плотность электронов n_e можно определить из (половины) полуширины линии H_β , пользуясь описанной в [7] методикой. Предполагается, что плотность электронов слабо зависит от температуры.

По данным работы [8] концентрацию электронов можно определить, пользуясь выражением для линии $H_\beta = 486,13748$ нм [8].

$$n_e = 10^{16.578 (\Delta I(H_\beta))^{1.478 - 0.144 \log(\Delta I(H_\beta))} \cdot T_e^{-0.1265}}$$

Формула справедлива для интервала температур T_e 5000 – 20000 К и концентрации n_e от $3,16 \cdot 10^{14}$ до $3,16 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и дает ошибку 5%.

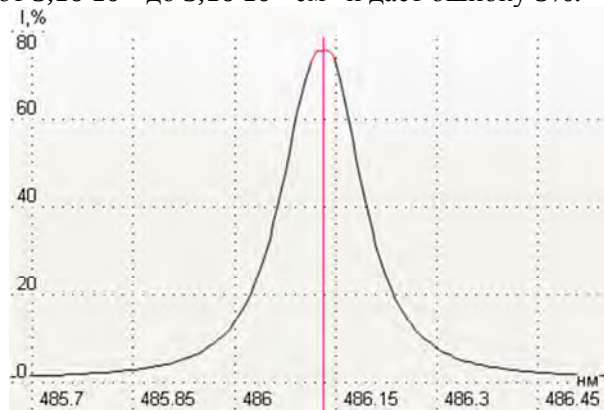


Рис.3. Зарегистрированный анализатором МАЭС профиль линии H_β . В качестве источника возбуждения использован СВЧ плазматрон с введенным раствором воды

На рисунке 3 приведен фрагмент спектра, зарегистрированного анализатором МАЭС, содержащий профиль спектральной линии H_β . По данным [9] электронная температура для СВЧ плазмы, находящейся в различных

конфигурациях электрического поля, меняется в диапазоне от 18000K до 21000K.

Измеренная из спектра водного раствора полуширина линии H_β составляет 0,12 нм. Результаты расчетов для данной полуширины (табл.1) показывают, что концентрация электронов при изменении электронной температуры меняется незначительно.

Таблица №1. Рассчитанные концентрации электронов в плазме для $H_\beta = 0,12$ нм с добавлением воды

$T_e, 10^3 \text{ K}$	$n_e, \text{ cm}^{-3}$
4	$5,01 \cdot 10^{14}$
6	$4,75 \cdot 10^{14}$
18	$4,11 \cdot 10^{14}$
20	$4,08 \cdot 10^{14}$

Состав плазмы существенно влияет на концентрацию электронов. При попадании в плазму различных аэрозолей возможно как повышение концентрации так ее и понижение (табл. 2).

Таблица №2. Влияние химического состава плазмы на концентрацию электронов

Состав плазмы	$n_e, \text{ cm}^{-3}$
Без ввода образца	$3,25 \cdot 10^{14}$
Дистиллированная вода	$4,00 \cdot 10^{14}$
P-р железа 100 ppm	$1,48 \cdot 10^{15}$

Более точное определение концентрации электронов основано на сравнении измеренного контура линии H_β и рассчитанных Гримом, Колбом и Шеном [10].

2.Определение температуры атомов или ионов по относительной интенсивности спектральных линий одной степени ионизации.

В модели ЛТР предполагается, что главную роль в процессах в плазме играют столкновения частиц между собой. В результате многократных столкновений и обмена энергией между частицами устанавливается некоторое статическое распределение всех частиц плазмы по энергиям. Причем столкновения происходят настолько часто, что при любом изменении условий в плазме практически мгновенно восстанавливается соответствующее распределение. Легче всего обмениваются друг с другом энергией электроны. Поэтому для свободных электронов раньше всего устанавливается распределение скоростей, описываемое известной формулой Максвелла.

При наличии в плазме ЛТР температуру атомов и ионов можно определить по относительной интенсивности линий, сравнивая между собой интенсивности двух или более числа линий одной степени ионизации [7]:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 f_2 w_2^3}{g_1 f_1 w_1^3} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

Подробно методика определения температуры изложена в [7,11,12]. В настоящей работе для определения температуры плазмы использовались спектральные линии Ag(I) , Fe(I) , Fe(II) , Cu(II) . На рисунке 3 представлен график зависимости $\lg[I_\lambda/gA]$ от E для линий Ag(I) , энергия ионизации ($E_{\text{и}}$) которого составляет 15,75 эВ. Вероятности переходов и силы осцилляторов взяты из работы [13].

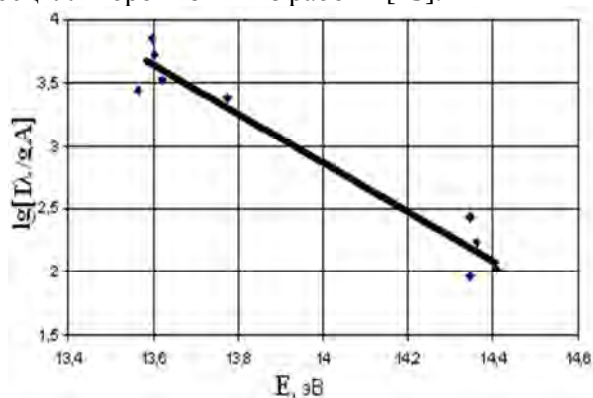


Рис. 4. Зависимость $\lg[I_\lambda/gA]$ от E для линий Ag(I)

Температуру определяем по наклону аппроксимированной прямой, используя выражение [7]:

$$T = -\frac{5040}{\lg(a)} \approx 5600 \text{ K}$$

При существенном отклонении от больцмановского распределения в плазме экспериментальные точки на графике будут располагаться не около прямой, а около некоторой кривой. При этом становится очевидным факт неприменимости метода и предупреждаются грубые ошибки в измерении. Однако необходимо при этом отметить, что в случае неравновесной плазмы можно также иметь прямолинейный участок, но это не гарантирует наличия больцмановского равновесия [11].

Результаты расчетов для различных пар Fe(I) ($E_{\text{и}} - 7,87$ эВ), Fe(II) ($E_{\text{и}} - 16$ эВ), Cu(II) ($E_{\text{и}} - 20,291$ эВ) приведены в таблице 3. Вероятности переходов взяты из работ [14,15]

Точность определения температуры тем выше, чем больше разность энергий верхних уровней спектральных линий [7]. Ошибка в измерении может возникать и в том случае, если фотон на пути от излучившего атома до границ плазмы испытывает многократное поглощение другими атомами. Из-за большого числа столкновений возбужденное состояние поглотившего фотон атома может разрушиться

без излучения и из плазмы выйдет меньше фотонов, чем было первоначально испущено.

Таблица №3. Результаты измерения температуры по линиям металлов

λ, nm	T, K	$\Delta E, \text{эВ}$
Fe(I)	217,80 - 367,99 217,80 - 364,78 217,80 - 248,32	6152 6122 6641
Fe(II)	249,32 - 259,83 249,32 - 240,48 253,89 - 258,58 253,89 - 241,05 259,83 - 253,89	6485 6657 6173 6240 6338
Cu(II)	203,58 - 213,50	6334
Ar(I)	по графику	5600
Тср. $\approx 6200 \pm 300 \text{ K}$		

Эффективность поглощения определяется силой осциллятора и количеством атомов в нижнем состоянии, поэтому искажения, связанные с так называемой диффузией излучения, более вероятны для более сильных линий.

Полученные значения температуры говорят о том, что СВЧ плазма находится в состоянии близком к ЛТР. Отличие полученных значений температур говорит о незначительном отклонении термодинамического равновесия в плазме от состояния больцмановского равновесия, вызванном возбуждением атомов в полях заряженных частиц и электрическим полем бегущей волны в скин-слое плазмы.

Заключение

В данной работе описана диагностика СВЧ плазмы по оптическому спектру излучения. Проведенные исследования показали, что плазма, находящаяся в СВЧ поле с частотой 2,45 ГГц, имеет состояние близкое к ЛТР. Так как плазмод имеет форму вытянутого симметричного цилиндра, распределение температуры по диаметру не однородно. При введении в плазму аэрозоля, диаметр плазмы уменьшается до $\sim 2 \text{ мм}$. Температура тяжелых частиц в центре плазмоида составляет порядка 5000-6000 K в зависимости от рассматриваемого элемента. Внешняя часть плазмы имеет более сильные молекулярные полосы, вследствие большого количества молекул на периферии разряда. Значения температуры атомов и плотности электронов могут варьироваться в зависимости от мощности, переданной в разряд, и от состава плазмы. Так известно, что внесение в разряд щелочных металлов увеличивает количество электронов и снижает температуру плазмы.

Конструкции СВЧ плазмотронов довольно разнообразны. TIA (Torche a Injection Axiale) и MPT (Microwave Plasma Torch) – это

два СВЧ плазмотрона, имеющие особенности в тракте передачи энергии в плазму и в части формирования плазмоида [9]. Полученные результаты сравним с параметрами плазмотронов, приведенными в работе [9] (табл.4). Электронная температура и плотность источника возбуждения спектров практически одинакова с источником МРТ. Получение высоких значений температуры тяжелых частиц удалось добиться в результате концентрирования энергии, уменьшении размера плазмоида и согласовании нагрузки на высоком уровне мощности.

Таблица №4. Параметры СВЧ плазмотронов и ICP [9]

П-тр	СВЧ	TIA	MPT	ICP
$n_e [\text{m}^{-3}]$	$3,5 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{21}$
$T_e [\text{K}]$	$18 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	$18 \cdot 10^3$	$12 \cdot 10^3$
$T_h [\text{K}]$	$7 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$

Литература:

1. Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н., Боровиков В.М. *Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа*// Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, **2013**, с 51-58
2. Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. *Универсальный генератор «Везувий-3»*// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2012**. Т. 78, № 1-II. С.62-66
3. Jankowski K.J., Reszke E. *Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry*// RSC Publishing, **2011**.
4. Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печурин В.И. «Экспресс» – новый спектрометр для АЭС, Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, **2009**, с 74-75
5. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. *Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров*// Аналитика и контроль. **2005**. Т. 9, № 2. С. 110-115
6. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Семёнов З.В. *Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС*// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. **2012**. Т. 78, № 1-II. С. 44-49
7. Лохте-Хольтгревен В. *Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды*.

- Перевод с англ. под ред. С. Ю. Лукьянова. М.: Мир, 1971 год, - 550 с.
8. Yubero C., García M.C., Calzada M.D. *On the use of the $H\alpha$ spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45GHz) plasma torch at atmospheric pressure*// Spectr. Acta. Part B Atomic Spectr, 01.2006
9. Timmermans E. *Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas*// A Spectroscopic Study Eindhoven University of Technology, 1999, -138 с.
10. Griem H. R., Kolb A.C., Shen K.Y., Phys. Rev., 116, 4 (1959)
11. Гейдон А.Г., Вольфгард Х.Г. *Пламя его структура излучение и температура*: пер. с англ. М.: Металлургиздат. 1959. 330 с.
12. Полак Л.С. и др. *Теоретическая и прикладная плазмохимия*// Москва, Наука. 1975. 304 с.
13. Corliss, C.H., Shumaker, J.B. *Transition probabilities in argon II*// J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A: Phys. Ch., Vol. 71A, No. 6, 1967, p. 575
14. Corliss C. H. *Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements*// National Bureau of Standards. Monograph, Hardcover, – January 1, 1962
15. Fuhr J. R. and Wiese W. L.. *A Critical Compilation of Atomic Transition Probabilities for Neutral and Singly Ionized Iron* //JPCRD 35(4) pp. 1669-1809 (2006)

**Плазменные источники, применяемые
в атомно-эмиссионном спектральном анализе**
Plasma sources applied in atomic-emission spectral analysis

Заякина С.Б.¹, Аношин Г.Н.^{1,2} Пелипасов О.В.^{3,4}, Купцов А.В.⁵

Zayakina S.B., Anoshin G.N., Pelipasov O.V., Kupzov A.V.

1 – Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, 630090, г.

Новосибирск, проспект академика Коптюга, 3. E-mail: zayak@igm.nsc.ru

2 – Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск. ул.Пирогова 2

3 – Новосибирский Государственный Технический Университет, 630073, г.

Новосибирск, проспект К.Маркса, 20.

4 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника», 630090, г. Новосибирск, проспект академика
Коптюга, 1..

5- Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г.

Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3

The paper presents parameters of plasma from different excitation sources, which we applied for different analytical problems. The analytical results are governed, in many instances, by parameters of plasma from sources applied for atomization and excitation of the spectrum of element being determined.

Введение. Атомно – эмиссионный спектральный анализ является до сих пор самым информативным методом исследования вещества. Результаты анализа во многом определяются параметрами плазмы источников, применяемых для атомизации и возбуждения спектра определяемого элемента. В настоящей работе приводятся параметры плазмы разных источников возбуждения спектров, которые применялись нами для различных аналитических задач.

Постановка задачи.

Развитие новых направлений в науке и технике (микроэлектроника, наноматериалы, оптоэлектроника) поставило на повестку дня аналитической химии задачу локального анализа, а также анализ микрообъектов, масса которых составляет десятые доли миллиграмма. В связи с этим исследовались возможности высокочастотного емкостного разряда, применение которого в аналитической практике намного слабее исследовано, по сравнению с широко распространенным индукционным плазмой (ICP). Из литературы [1,2] известно, что емкостные Е- разряды имеют ряд преимуществ по сравнению с широко распространенными индукционными Н-разрядами. Е- разряды обладают более высокой стабильностью параметров плазмы, для возбуждения и поддержания требуется гораздо меньшая мощность, а также более мягкие условия

охлаждения стенок разрядной камеры, что повышает КПД и экономичность установки.

СВЧ -плазма также имеет ряд существенных преимуществ перед ICP и в ряде задач вполне может заменить индуктивно-связанную плазму. Эти источники применяются в аналитической практике для анализа растворов.

При геологических и геохимических исследованиях особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из твердофазных порошковых образцов. Для получения достоверных результатов часто требуется проанализировать пробы большой массы, 100 мг и более. Применение системы ввода пробы в дуговой плазмотрон позволяет решить вопрос о представительности проб для геохимических исследований. Высокая температура плазмы этого источника дает возможность определять широкий круг элементов одновременно, получать интенсивные линии атомов с высоким потенциалом возбуждения, а также линии ионов. Введение порошковой пробы в зону слияния плазменных струй позволяет исключить фон от электродов, который в случае дуги постоянного тока часто ограничивает пределы обнаружения микропримесей. Большой объем зоны испарения и зоны возбуждения в сочетании со сравнительно невысокой скоростью газовых потоков обуславливает полноту испарения порошков и большое время пребывания атомов в зоне возбуждения.

Описание исследуемых источников возбуждения спектров

Высокочастотный емкостной разряд (ВЧЕ – разряд). Для исследования ВЧЕ-разряда применялась экспериментальная установка, которая состояла из генератора ВЧД-1,6-40-1, частота 40 МГц, мощность, потребляемая от сети 0,5-1,5 кВт [3,4]. Разряд зажигался в двойной водоохлаждаемой кварцевой трубке при пониженном давлении с помощью вспомогательного электрода, затем расход газа повышался и самостоятельный разряд горел при атмосферном давлении в открытой системе. Electroдами служили медные кольца, подключенные параллельно подстроечному конденсатору анодного колебательного контура. Плазмообразующий газ – аргон. Для аналитических целей исследовалась контрагированная форма разряда. Для ввода пробы в плазму применялся пневматический распылитель оригинальной конструкции, позволяющий работать с малыми объемами проб и обеспечивающий малый расход раствора (0,05 – 0,1 мл/мин). Крупность капель аэрозоля не превышала 10 мкм.

СВЧ плазма [5]. В качестве источника СВЧ поля использовался магнетрон OM75S компании Samsung Electronics, работающий на частоте 2450 МГц. Номинальная мощность магнетрона составляет 750 Вт. Так как магнетрон используется для долговременной работы при высоких уровнях мощности ~ 700 – 1500 Вт, были предприняты меры для улучшения его охлаждения. Питание магнетрона осуществлялось от модернизированного генератора «Везувий-3» [6]. Для передачи высокочастотной энергии магнетрона в плазму использовался прямоугольный волновод, в котором возбуждается TE_{10} мода. В максимуме электрического поля расположена разрядная камера, представляющая собой кварцевую трубку, внутри которой находится плазмообразующий газ – аргон. Эффективное поглощение микроволновой энергии плазмой происходит в максимуме электрического поля установившейся моды TE_{10} . Регистрация спектров плазмы осуществлялась с помощью спектрометра высокого разрешения «Экспресс», [7], оснащенного системой регистрации спектров МАЭС [8].

Дуговой двухструйный плазмотрон[9,10]

В экспериментальную установку входят следующие основные блоки (рис.1):

- источник возбуждения спектров: аргоновый дуговой двухструйный плазмотрон (ДДП),
- спектрографы ДФС-458С и ДФС-8,

- система регистрации спектров: многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС,
- компьютер и программное обеспечение «Атом».

Дуговой двухструйный плазмотрон разработан ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и изготовлен для Института геологии и минералогии СО РАН. Технические характеристики ДДП:

- мощность, кВт до 12
 - максимальный ток дуги, А 120
 - напряжение на дуге, В до 100
 - расход охлаждающей воды, г/с 100 – 150
 - расход рабочего газа (Ar), г/с $\geq 0,05$
- в том числе расходы газов(л/мин):
- плазмообразующего 4-5
 - транспортирующего пробу 0.8-1.0

Плазменный факел ДДП расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 ($\Delta\lambda/\lambda = 0.3$ нм/мм) и ДФС – 458 ($\Delta\lambda/\lambda = 0.48$ нм/мм) (рис.2). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров использовали многоканальные анализаторы спектров МАЭС [8].

Для одновременного определения большой группы элементов, включая золото, серебро и платиновые металлы были выбраны следующие условия[11] : сила тока - 90 А, расход аргона для образования плазмы 2л/мин, для подачи порошка 0,8 - 1, л/мин, время регистрации 6 с.

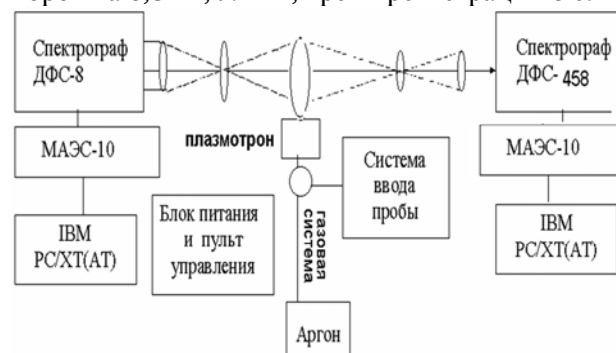


Рис.1. Схема экспериментальной установки с дуговым плазмотроном

Распределение температуры и концентрации электронов в ВЧЕ - разряде

В высокочастотном емкостном разряде T_a определяли по группе линий аргона Ag I 415.8 нм, I 425.1 нм, I 425.9 нм, I 426.6 нм, I 427.2 нм, I 430.0 нм, I 434.5 нм.

T_n определяли по относительной интенсивности ионных линий железа.

Концентрация электронов в плазме ВЧЕ - разряда определялась по штарковскому уширению линии водорода H_β . Оценка суммарного вклада аппаратного и доплеровского уширений линии H_β показала, что обеими этими величинами можно пренебречь без заметного ухудшения точности определения концентрации электронов [14].

Для получения локальных значений параметров плазмы ВЧЕ-разряда измеренные интегральные значения интенсивностей спектральных линий пересчитывали в локальные излучательные способности по методу обращения уравнения Абеля, используя статистическую регуляризацию.

Измерения интегральных интенсивностей спектральных линий аргона и контура H_β с последующим пересчетом их в локальные значения, проведенные в различных сечениях ВЧЕ-разряда, позволили восстановить пространственные распределения параметров. Результаты спектральной диагностики (рис. 2) показали, что контрагированный ВЧЕ-разряд имеет параметры плазмы, отличные от дуги постоянного тока и индуктивно-связанной плазмы [3]:

Концентрация электронов в различных сечениях ВЧЕ-плазматрона увеличивается от $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в периферийных зонах разряда до $(5-7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в приосевых областях. Для применяемых газовых режимов характерно повышение концентрации электронов с увеличением расхода аргона.

Радиальные распределения температуры имеют максимум на оси разряда. Температура меняется от 9800–9500 К на оси разряда до 5500–4500 К на периферии зоны возбуждения. При увеличении расхода аргона расширяется зона высоких температур, а градиент распределения в приосевых зонах уменьшается.

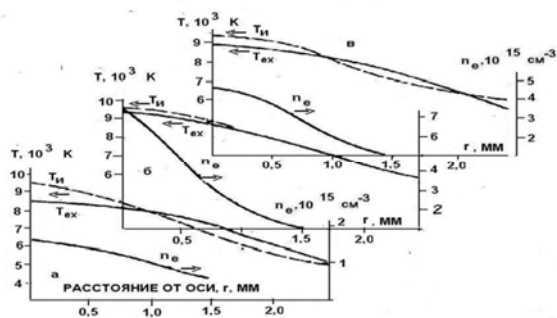


Рис.2 Пространственное распределение параметров плазмы ВЧЕ-разряда: а - сечение на входе в плазматрон, б- середина разрядной камеры, в- сечение на выходе из плазматрона

Проведенные оценки [3,4] показали, что для приосевых зон плазмы достаточно хорошо выполняются критерии достоверности модели

локального термодинамического равновесия [15,16].

Определение температуры и плотности электронов в СВЧ-плазме

Плотность электронов n_e определяли из (половины) полуширины линии H_β , пользуясь, выражением для линии $H_\beta = 486,13748 \text{ нм}$ [17].

$$n_e = 10^{16.578 (\Delta I(H_\beta))^{1.478 - 0.144 \log(\Delta I(H_\beta))} \cdot T_e^{-0.1265}}$$

Формула справедлива для интервала температур T_e 5000 – 20000 К и концентрации n_e от $3,16 \cdot 10^{14}$ до $3,16 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и дает ошибку 5%. Полученные значения концентрации электронов для различного состава плазмы приведены в таблице 1. Для определения температуры СВЧ-плазмы использовались спектральные линии Ar(I), Fe(I), Fe(II), Cu(II). Результаты расчетов для различных пар Fe(I) ($E_n - 7,87 \text{ эВ}$), Fe(II) ($E_n - 16 \text{ эВ}$), Cu(II) ($E_n - 20,291 \text{ эВ}$) приведены в таблице 2. Вероятности переходов взяты из работ [18-20]

Таблица 1. Влияние химического состава плазмы на концентрацию электронов

Состав плазмы	$n_e, \text{ см}^{-3}$
«чистая» аргоновая плазма	$3,25 \cdot 10^{14}$
Введена дистиллированная вода	$4,00 \cdot 10^{14}$
Введен раствор ($C_{Fe} = 100 \text{ ppm}$)	$1,48 \cdot 10^{15}$

Проведенные исследования показали, что

Э-т	$\lambda, \text{ нм}$	$T, \text{ К}$	$\Delta E, \text{ эВ}$
Fe(I)	217,80 - 367,99	6152	2,2
	217,80 - 364,78	6122	1,3
	217,80 - 248,32	6641	0,7
Fe(II)	249,32 - 259,83	6485	2,6
	249,32 - 240,48	6657	2,2
	253,89 - 258,58	6173	2,6
	253,89 - 241,05	6240	2,1
	259,83 - 253,89	6338	2,6
Cu(II)	203,58 - 213,50	6334	0,6
Ar(I)	по графику	5600	—
Тср. $\approx 6200 \pm 300 \text{ К}$			

плазма, находящаяся в СВЧ поле с частотой 2,45 ГГц, имеет состояние близкое к ЛТР. При введении в плазму аэрозоля, диаметр плазмы уменьшается до $\sim 2 \text{ мм}$ Температура тяжелых частиц в центре плазмоида составляет порядка 5000-6000 К.

Параметры плазмы дугового двухструйного плазматрона.

В настоящее время нет достаточно убедительного способа для расчета оптимальных условий проведения анализа по известным характеристикам плазматрона. В конкретных условиях необходимо экспериментально изучать влияние параметров работы плазматрона на аналитические характеристики методики

анализа разнообразных объектов. Нами исследовано влияние параметров плазмотрона на распределения температуры по оси плазменного факела и интенсивностей аналитических линий. Изменяли угол между электродными головками и расход плазмообразующего газа.

Как показали наши измерения, при уменьшении угла между электродными головками максимум в распределении температуры удаляется от основания факела и максимальная температура понижается (рис.3).



Рис. 3. Распределения температуры по оси плазменного факела ДДП при разных углах между плазменными струями.

Исследования показали, что максимальные интенсивности линий серебра, платины и палладия достигаются при максимально возможном для данной конструкции плазмотрона угле между электродами. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный угол между электродными головками в 80° , для большинства аналитических линий при этом наблюдается существенное увеличение интенсивности.

Влияние расхода плазмообразующего газа на распределение температуры и интенсивностей аналитических линий для плазмотрона ДДП проведено при оптимальном угле между электродными головками в 80° .

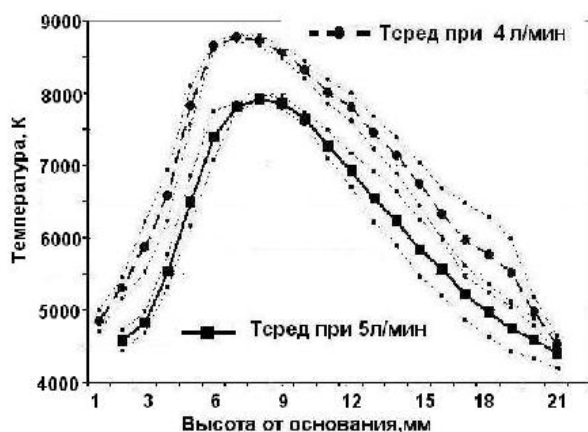


Рис. 4. Сравнение распределений температур ДДП при расходах плазмообразующего газа 4 л/мин и 5 л/мин. Средние значения приведены с симметричными границами доверительного интервала Δ для уровня значимости $\alpha=0,05$.

Из рис.4 видно, что при уменьшении расхода плазмообразующего газа в плазмотроне ДДП температура повышается от основания факела до зоны слияния примерно на 800К - 1000К по сравнению с расходом 5 л/мин. Зона высоких температур при расходе 4 л/мин смещается к основанию факела. В периферийных зонах факела ($H > 15$ мм) наблюдается несколько большая нестабильность по сравнению с расходом 5 л/мин. Изменение расхода плазмообразующего газа существенно сказывается на интенсивностях спектральных линий. Усиление интенсивности линий при уменьшении расхода плазмообразующего газа наблюдается для всех благородных металлов. При расходе 4 л/мин максимальные значения интенсивностей линий, находятся ближе к основанию факела, чем в распределениях при расходе 5 л/мин.

В результате исследований влияния параметров ДДП на интенсивности спектральных линий и применения математического метода планирования эксперимента выбраны оптимальные условия проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Применение плазмотрона новой конструкции и системы регистрации МАЭС, а также модернизация спектрографа существенно расширили информативность атомно-эмиссионного спектрального метода анализа[21].

Литература

1. Рыкалин Н.Н., Кулагин И.Д. Сорокин Л.М. Гугняк А.Б. // Физика и химия обработки материалов. 1975. Вып.5. С. 5
2. Звягинцев А.В., Митин Р.В., Прядкин К.К. // Журн. Техн. Физики. 1975. Т. 45. С. 278.
3. Заякина С.Б., Дамен Ф.И., Юделевич И.Г. //Высокочистые вещества, 1994, № 1, с.120 – 129
4. Заякина С.Б. // Аналитика и контроль, 2005 № 4 с.125-140
5. Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н. // Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, с. 51-58
6. Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С.62-66
7. Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печурин В.И. // Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, с 74-75
8. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., и др. // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110-115

9. Заякина С.Б., Аношин Г.Н, Митькин В.Н., Миронов А.Г.//Заводская лаборатория. 2007, Спец.выпуск, стр.73-79
10. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. // Химия высоких энергий, 2007, том 41, №4 С. 319-324
11. Zayakina S.B., Mitkin V.N., Anoshin G.N. // Spectrochimica Acta, Part B 58 .2003. Pp.311 – 328
12. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. // Заводская лаб., 2011, т. 77, № 3 с. 66-70
13. Заякина С.Б., Пикалов В.В. // Вопросы газодинамики. Новосибирск: ИТПМ, 1975. С.266
14. Заякина С.Б., Пикалов В.В., Преображенский Н.Г.// Физическая газодинамика. Новосибирск: ИТПМ,1976. С.176
15. Грим Г. Спектроскопия плазмы. М.: Атомиздат,1969.
16. Макуиртер Р. // Диагностика плазмы./ Под ред. Р. Хаддлстоуна и С. Леонарда. М.: Мир,1967
17. Yubero C., García M.C., Calzada M.D. // Spectr. Acta. Part B Atomic Spectr, 01.2006
18. Corliss, C.H., Shumaker, J.B. // J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A: Phys. Ch., Vol. 71A, №6, 1967, p. 575
19. Corliss C. H. // National Bureau of Standards. Monograph, Hardcover, 1962
20. Fuhr J. R. and Wiese W. L.. A //JPCRD 35(4) pp. 1669-1809 (2006)
21. Заякина С. Б.и Аношин Г. Н. Дуговой двухструйный плазмотрон в аналитической спектроскопии /Lambert Academic Publishing, Saarbrücken (Германия) 2013.261с. ISBN 978-3-659-48938-9

Исследование влияния продуктов травления пленки полиэтилена на параметры неравновесной плазмы воздуха

Influence of film etching products for non-equilibrium air plasma

Кадников Д.В., Иванов А.Н., Смирнов С.А.

Kadnikov D.V., Ivanov A.N., Smirnov S.A.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

E-mail: dkadnikov@rocketmail.com

The aim of this work is to study impact of the loading effect of the plasma-chemical reactor on kinetics of etching of the polyethylene film and the parameters of DC glow discharge in air. The etching rate increases with increasing discharge current, the linear velocity of the gas flow and little depends on the gas pressure constant when other external parameters.

1. Введение

Свойства плазмы пониженного давления, граничащей с химически реагирующей поверхностью, зависят от количества обрабатываемого материала в реакторе. Учет такой зависимости необходим как для понимания механизмов плазмохимических реакций, так и для прогнозирования параметров работы промышленных реакторов. В таких реакторах плазма практически полностью ограничена обрабатываемым материалом. Потоки продуктов гетерогенных реакций в газовую фазу так велики, что нельзя не считаться с их влиянием на внутренние параметры плазмы.

Известно, что при плазмохимическом травлении и модификации полимерных материалов наблюдается уменьшение удельной скорости плазмохимической деструкции с увеличением количества полимера в реакторе, называемое эффектом загрузки. Для объяснения подобного эффекта обычно предполагают, что при постоянной скорости образования активных частиц их концентрация уменьшается из-за увеличения скорости их расходования с ростом обрабатываемой поверхности [1-3]. При этом упускается из внимания то обстоятельство, что появление в газовой фазе продуктов травления (CO_2 , CO , H_2O и др.) должно влиять на физические параметры плазмы и, как следствие, на скорости образования активных частиц. Насколько нам известно, данная проблема детально никем не исследовалась. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния продуктов плазмохимической деструкции пленки полиэтилена (ПЭ), на параметры тлеющего разряда в воздухе.

2. Методика эксперимента

Образцы промышленных пленок полиэтилена высокого давления (ГОСТ 10354-82) толщиной 110 мкм размещали в виде нескольких цилиндров на термостатируемой стенке реактора внутренним диаметром 3 см в области положительного столба. Температуру поверхности пленки измеряли остеклованной термопарой медь-константан. Длину общей образующей нескольких полимерных цилиндров изменяли в пределах от 1.5 до 13.5 см. При этом положение крайнего образца оставалось неизменным, а доля внутренней поверхности реактора, закрытая полимером, увеличивалась от 4.3 до 43 %

3. Результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что стационарная скорость убыли массы пленок полиэтилена и выделение продуктов плазмохимического травления в газовую фазу устанавливается в течение 5 минут обработки и остается неизменной до тех пор, пока не удалено, по крайней мере, 30-40% массы пленки. Затем процесс травления замедляется. Все дальнейшие данные приведены для стационарного участка травления.

Скорость травления увеличивается с ростом тока разряда, линейной скорости потока газа (вплоть до 80 см/с) и мало зависит от давления газа при неизменных прочих внешних параметрах. Пленка, расположенная на входе плазмообразующего газа в реактор, имеет большую скорость травления, а образцы расположенные ниже по течению потока газа травятся медленнее на 5-15%. Усредненная по всем образцам скорость травления пленки ПЭ падает с ростом степени загрузки (отношение

общей площади пленки к площади реактора в зоне горения разряда L) в несколько раз (рис. 1). По температурной зависимости скорости убыви массы полиэтилена определена эффективная энергия активации в 40,1 кДж/моль.

$W, 10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

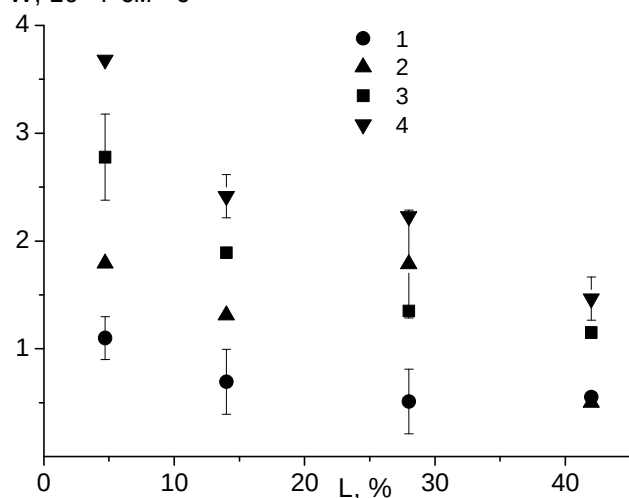


Рис. 1. Зависимость скорости травления ПЭ и от степени загрузки реактора. Давление 100 Па. Ток разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3), 110 мА (4). Температура плёнки 310 ± 5 К.

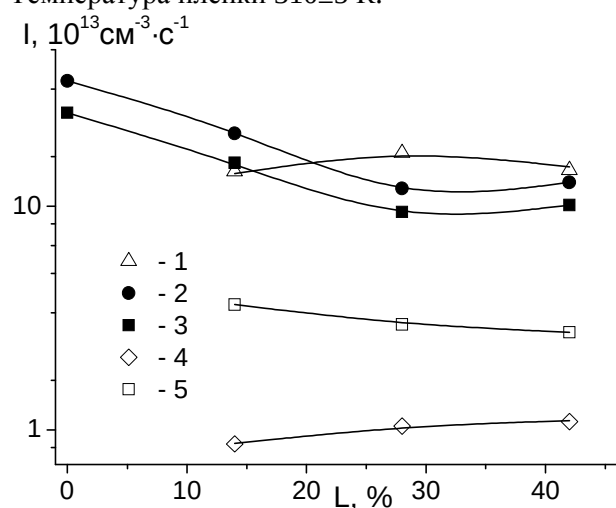


Рис. 2. Зависимость интенсивностей излучения линий H_{α} (1), H_{β} (4), O ($3p^3P \rightarrow 3s^3S$) (2) и O ($3p^5P \rightarrow 3s^5S$) (3) полосы CO ($B^1\Sigma^+, V=0 \rightarrow A^1\Pi, V=2$) (5) от степени загрузки реактора (%). Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА.

Активными частицами плазмы воздуха вызывающими окисление поверхности полимеров и разрушение кислородсодержащих групп, приводящих к образованию основных газообразных продуктов CO_2 , H_2O , H_2 и CO являются: атомы кислорода $O(^3P)$, метастабильные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, колебательно возбужденные молекулы (КВМ) и кванты УФ-излучения [4].

$I, 10^{13} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

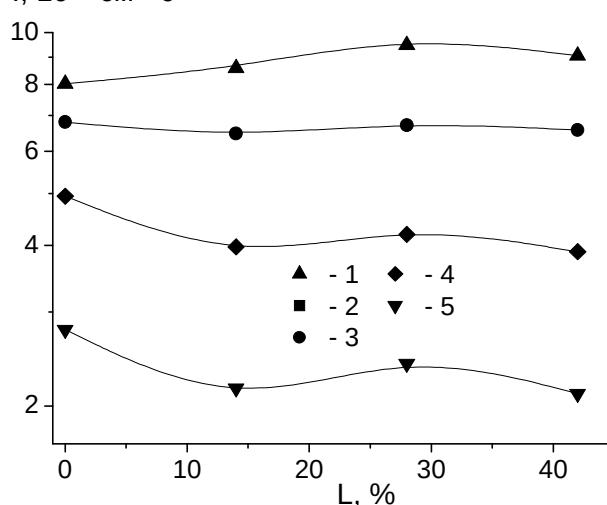


Рис. 3. Зависимость интенсивностей излучения полос $N_2(C^3\Pi_u, V' \rightarrow B^3\Pi_g, V'')$ ($V'=0 \rightarrow V''=3$) (1), N_2 ($V'=1 \rightarrow V''=4$) (2), N_2 ($V'=2 \rightarrow V''=4$) (3), N_2 ($V'=3 \rightarrow V''=6$) (4), N_2 ($V'=4 \rightarrow V''=7$) (5) от степени загрузки реактора. Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА.

Интенсивности излучения линий атомарного кислорода ($\lambda=844,63$ и $777,19$ нм) уменьшается в 3 раза с увеличением площади обрабатываемого полимерного материала (рис. 2). Это объясняется как расходом атомарного кислорода в реакциях с полимером, так и влиянием газообразных продуктов плазмоокислительной деструкции полимера на электрофизические параметры плазмы а, следовательно, на скорость образования данного активного компонента плазмы. Интенсивность излучения линий атомарного водорода ($\lambda=486,13$ и $656,28$ нм) увеличивается на 10% (рис. 2.), в то время как интенсивность излучения полос CO в пределах погрешности измерения практически не изменяется (рис. 2). Так же незначительно изменяются интенсивности излучения полос второй положительной системы молекулярного азота (рис. 3). Рост степени загрузки реактора полимером приводит к изменениям колебательных и вращательных температур $N_2(C^3\Pi_u)$ представленных на рис. 4, 5 (методика определения изложена в [5]).

Экспериментально измеренная методом компенсации зондового тока в цепи двух электростатических зондов величина напряженности продольного электрического поля в плазме воздуха, реагирующей с ПЭ приведена на рис. 6. Поле незначительно уменьшается при малом токе разряда, но растет при более высоком токе с ростом площади ПЭ.

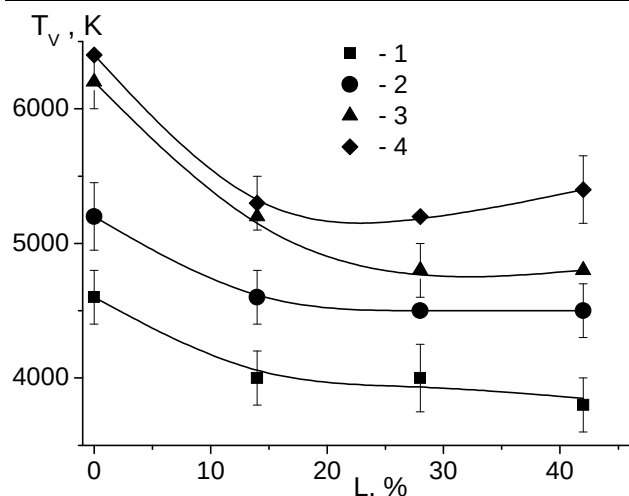


Рис. 4. Эффективная колебательная температура $N_2(C^3П_u)$ при токах разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3) и 110 (4) мА. Давление 100 Па. Ток разряда 80 мА.

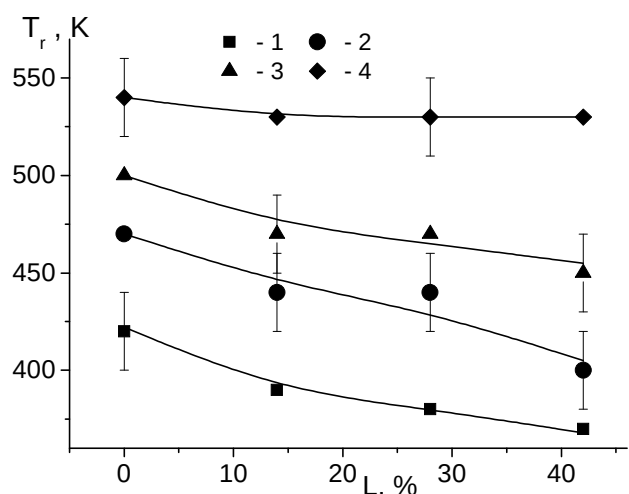


Рис. 5. Вращательная температура $N_2(C^3П_u)$ при токах разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3) и 110 (4) мА. Давление 100 Па.

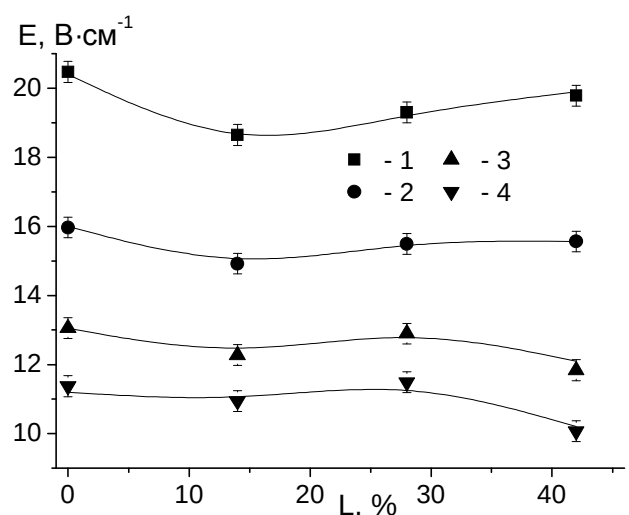


Рис. 6. Зависимость напряженности электрического поля от степени загрузки реактора при токах разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3) и 110 мА (4). Давление газа 100 Па.

На рис. 7 показана приведенная напряженность электрического поля в разряде кислорода. Приведенное поле резко уменьшается на 15-20% при появлении плёнки полиэтилена в реакторе и незначительно увеличивается в дальнейшем с ростом площади полимера.

На рис. 8 показан экспериментально измеренный поток положительных ионов на стенку реактора. Чисто качественно данные зависимости могут объяснить изменение напряженности поля за счет изменения частот гибели положительно заряженных частиц, без анализа изменения скоростей ионизации электронным ударом основных компонентов газовой фазы с ростом количества полимерной плёнки в реакторе.

Результаты масс-спектрометрических исследований показали, что основными продуктами плазмо-окислительной деструкции полиэтилена в плазме воздуха являются CO_2 , CO , H_2O и H_2 . Измеренные скорости выделения этих продуктов, а так же скорости расходования кислорода показаны на рис. 9. Рост площади контактирующей с плазмой плёнки в основном вызывает уменьшения удельных скоростей выделения продуктов в газовую фазу без изменения их соотношения друг с другом. Необходимо отметить, что молярные доли продуктов плазмоллиза полиэтилена в газовой фазе несмотря на это увеличиваются.

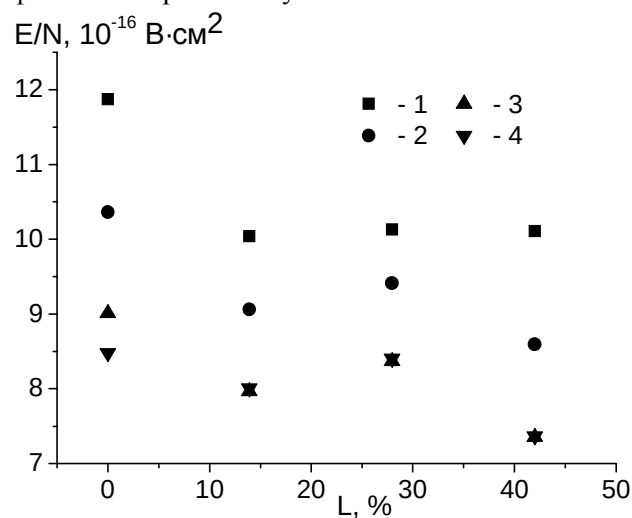


Рис. 7. Приведенная напряженность электрического поля в плазме воздуха при токе разряда 20 (1), 50 (2), 80 (3) и 110 мА (4). Давление газа 100 Па.

Экспериментальные данные по кинетическим закономерностям травления полимера и параметрам неравновесной плазмы при различной площади плёнки полиэтилена не противоречат данным работы [6] для плазмы кислорода, реагирующей с плёнки полиимиды.

Для уточнения причин изменения скоростей травления ПЭ и потоков химически активных частиц на поверхность полимера необходимо разработать математическую модель для процессов, протекающих в объеме разряда с учётом продуктов плазмолиза полиэтилена.

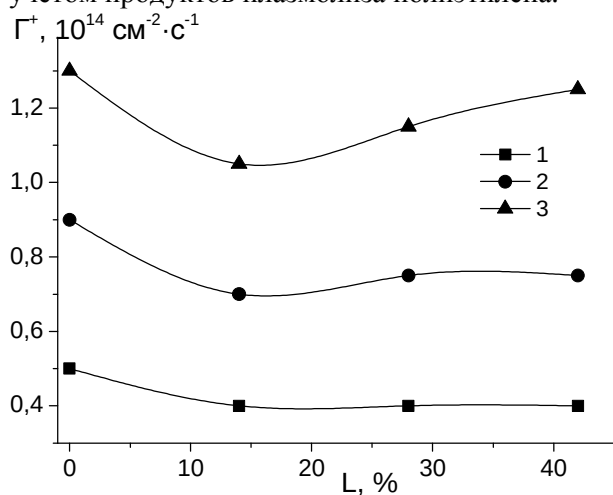


Рис. 8. Поток положительных ионов на стенку реактора в плазме воздуха, реагирующей с плёнкой ПЭ. Ток разряда 20 (1), 50 (2) и 80 мА (3). Давление газа 100 Па.

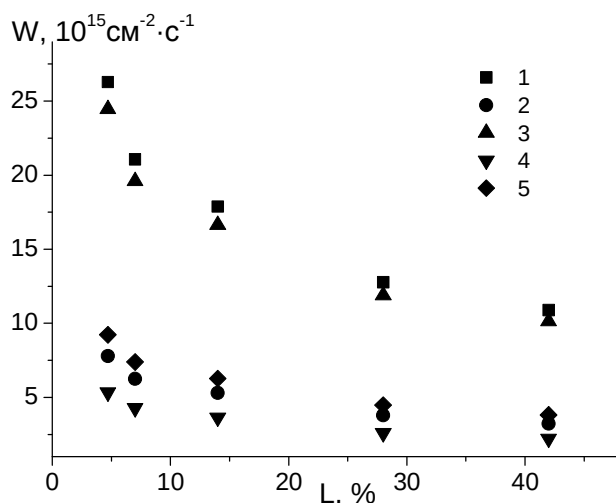


Рис. 9. Скорость расходования молекулярного кислорода (1) и выделения продуктов CO₂ (2), CO (3), H₂(4), H₂O (5) при травлении пленки ПЭ в плазме воздуха. Давление газа 100 Па. Ток разряда 80 мА. Температура плёнки 370±5 К.

4. Заключение

Таким образом, было экспериментально исследовано влияние эффекта загрузки пленкой полиэтилена тлеющего разряда в воздухе. Газообразные продукты травления полимера оказывают влияние на электрофизические параметры разряда, кинетические закономерности плазмохимического травления и это необходимо учитывать при дальнейших исследованиях и разработке новых технологических процессов.

Библиографический список

1. Lamontagne B., Wrobel A.M., Jelbert G., Wertheimer M.R. Large-area microwave plasma etching of polyimide J. Phys. D: Appl. Phys., **1987**. V. 20. N 7. P. 844.
2. Economau D., Audit E.S., Barno G. In Situ Monitoring of Etching Uniformity in Plasma Reactors // Solid State Technology. **1991**. V. 34. N 4. P. 107.
3. Lerner N.R., Wydeven T. Polymer Etching in the Oxygen Afterglow Increased Etch Rates with Increased Reactor Loading // J. Electrochem. Soc. **1989**. V. 136. N 5. P. 1426.
4. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер.Б. Т.VIII-1. Химия низкотемпературной плазмы. Москва. **2005**. С.130-170.
5. Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А., Чой Х.С. Реакции активных частиц плазмы кислорода с полиэтиленом // Химия высоких энергий. **2006**. Т.40. № 5. С.396-400.
6. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. Влияние химически реагирующих граничных поверхностей на окислительную деструкцию полиимида в неравновесной плазме // Химия высоких энергий. **1995**. Т.29. № 1. С.60-62.

Динамика факельного коронного разряда при атмосферном давлении

Dynamics of plume corona discharge at atmospheric pressure

Мавлюдов Т.Б.

Mavlyudov T.B.

**ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова»
Российской академии наук, г. Москва, Ленинский пр. 49
E-mail: mavlyudov@gmail.com*

A scheme of high-frequency flare discharge was designed. Preliminary studies were performed and current-voltage recorded.

Введение

Высокочастотные (ВЧ) разряды являются предметом интенсивного экспериментального и теоретического исследования вследствие их широкого применения в технологических процессах [1,2].

Разряды данного типа также находят широкое применение в газовых лазерах различных типов из-за возможности регулирования в широких пределах концентрации заряженных частиц, а также величины электрического поля [3, 4].

Известно, что, например, ВЧЕ разряды используются для модификации поверхности различных материалов, а также применительно к очистке, полировке поверхностей, для нанесения тонких пленок, изменения физико-химических свойств материалов (поверхностное упрочнение, повышение усталостной прочности, износостойкости и срока службы материалов).

В плазме разряда температуры, соответствующие различным внутренним степеням свободы частиц, могут значительно отличаться [3].

Основной задачей при изучении плазмы ВЧ разряда является нахождение распределений в нем плотности заряженных частиц, газовой температуры, потенциала электрического поля, концентрации электронов. Знание этих параметров и понимание процессов, происходящие в разряде, позволяют управлять технологическими процессами с использованием данного типа разряда, а также правильно регулировать эти параметры.

Представителем ВЧ разряда является ВЧ факельный разряд, который и рассмотрен в данной работе.

Результаты и их обсуждение

Разработан электродный высокочастотный индукционный (ВЧИ) плазматрон,

производящий плазму частотой от 6.78 до 13.56 МГц с возможностью продувки любого газа через разрядную камеру. Камера представляла собой кварцевую трубку и электрод, согласованный с колебательным контуром.

Разряд возникал на конце электрода и имел форму ветвящейся короны в случае отсутствия продувки и переходил в высокотемпературную струю при подаче газа. Подача газа также служила для стабилизации разряда. Разряд такого типа удобен для спектральных исследований [7], энергетических исследований, а также для отработки электротехнических и математических моделей с целью выявления и улучшения свойств генератора и самого разряда.

Схема питания представляла собой ламповую автогенераторную схему с самовозбуждением.

Генератор представлял собой систему состоящую из повышающего трансформатора, генераторной лампы, колебательного контура, индуктора, плазматрона.

Установлено, что в сильно неоднородных полях разряд зажигался автоматически без дополнительного триггера. Неоднородность достигалась за счет введения пульсаций в питание в момент зажигания, а также изменением шероховатости электрода.

Исходя из того, что потери энергии на генераторной лампе составляют около 30%, КПД генератора оценивалось (сверху) и составляло 65%.

Визуально установлено, что разряд можно разделить на положительный столб и приэлектродные слои.

Сигналы тока и напряжения представляют собой пакеты импульсов, следующий друг за другом с частотой 500Гц и содержащие высокочастотные составляющие с частотой 7МГц.

Из анализа осциллограмм следует, что напряжению резонанса соответствует амплитуда 29кВ по напряжению.

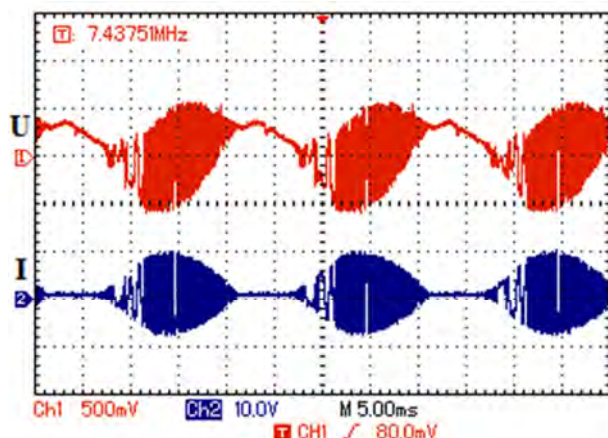


Рис.1. Типичные осциллограммы тока и напряжения в разряде, соответствующие минимальному напряжению горения разряда. Развертка по напряжению и току составляют 0.5В/дел и 10В/дел, соответственно. Развертка по времени 5 мс/дел.



Рис.2. Фотографии факельного разряда. Слева без фильтра, справа с фильтром 391нм.

Результаты и их обсуждение

Типичные осциллограммы тока и напряжения в разряде приведены на рис.1.

В разряде наблюдается сильный резонанс напряжений, в то время как приложенное напряжение не превышало 1кВ.

Анализ фотоснимков, сделанных через узкополосный фильтр (длина волны 391 нм) дает основание предположить, что в приэлектродной области основным процессом возбуждения и ионизации является электронный удар.

В плазме ВЧ факельного разряда доминирующей электромагнитной волной является ТМ волна симметричного типа [5].

Мощность, выделяемая при диссипации ТМ волны определяется следующим выражением [6]

$$W = \int_V \sigma |E|^2 dV$$

где σ - проводимость канала факельного разряда, E - действующее значение напряженности электрического поля.

Библиографический список

1. Plasma Technology, Fundamentals and Applications. / Ed. by Capitelli M. and Gorse C. NY, London: Plenum Press. 1992. 175 с..
2. Райзер Ю.П., и др. Высоочастотный емкостный разряд: Физика. Техника эксперимента. М.: Наука. 1995. 320 с
3. Generalov N.A., Gorbunenko M.I., Solov'yov N.G., Yakimov M.Yu., Zimakov V.P. High-power industrial CO2 lasers excited by a non-self sustained glow discharge // Gas Lasers - Recent Developments and Future Prospects, W.J. Witteman, V.N. Ochkin, Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996. pp.323–341
4. Азаров А.В., Митько С.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Несамостоятельный щелевой разряд как эффективный способ возбуждения активной лазерной среды //Квантовая электроника, 2003, Т.33, №5, С.419–424
5. Качалов А.В., Трехов Е.С., Фетисов Е.П. Электродинамическое описание высокочастотного факельного разряда //Физика газоразрядной плазмы. - М., 1968. - Вып. 1. - с. 39-47
6. Луценко Ю.Ю. Физика высокочастотных разрядов емкостного типа: учебное пособие / Ю.Ю. Луценко; Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - 122 с.
7. Мавлюдов Т.Б., Шахатов В.А.// XLI Международная (звенигородская) конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному СИНТЕЗУ, 10 — 14 февраля 2014 года

Секция 6

ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ

Анализ физико-механических характеристик деталей спиральных насосов при обработке ВЧ плазмой пониженного давления, анодированием и эпиламинированием

Analysis of physico-mechanic parameters of parts of volute pumps at the treatment with low pressure RF plasma, anodization and epy-lamination

Хубатхузин А.А., Абдуллин И.Ш., Христолюбова В.И.

Khubatkhuzin A.A., Abdullin I.Sh., Khristoliubova V.I.

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, 420015

Казань, ул. Карла Маркса, 68

E-mail: valllerrriya@mail.ru

Methods of hardening of metals are considered. The analysis and comparison of the considered methods is carried out. The covering on a surface of an aluminium alloy by means of anodic treatment and an apollinarian, RF plasma of lowered pressure is received. As a result of covering formation on a surface improvement of physical and mechanical properties of metals and hardness increase is received.

Введение

Тенденции развития промышленности в мире показывают, что увеличение ресурса металлических и материалосодержащих изделий позволяет получить экономико-экологические эффекты, что значительно снижает производственные затраты. Одним из эффективных способов увеличения срока службы изделий машиностроения является модификация свойств рабочих поверхностей, подвергающихся износу в процессе эксплуатации. Результаты исследований процессов износа и разрушения различных изделий при их эксплуатации показали, что надежность изделия и срок службы зависят, а нередко и полностью определяются состоянием поверхностного слоя [1, 2]

Дюралюминий — основной конструкционный материал в авиации и космонавтике, а также в других областях машиностроения с высокими требованиями к весовой отдаче. Широкое применение дюралюмины находят в вакуумной промышленности, в частности используются в спиральных насосах. Легкость, достаточная прочность, простота обработки, коррозионная стойкость — основные достоинства материала.

Для сопоставления и анализа влияния воздействия обработки на поверхность образца выбраны три способа обработки: анодирование, эпиламинирование, ВЧ плазма пониженного давления.

Эпиламинирование — это процесс нанесения защитной многофункциональной пленки на

трущиеся детали и узлы изделий. Речь идет не о смазывании или покраске. Речь идет о специальных фторсодержащих поверхностно-активных веществах (ПАВ), эпиламах, которые специальным образом наносятся на изделие, после чего на нем образуется тончайшая пленка. Обработка проводилась согласно ИСО ГОСТ Р 3001:2008. В качестве эпилама использовалась «фторсодержащая многофункциональная композиция ЭПИЛАМ СФК-05». Нанесение покрытия осуществлялось горячим методом в течении часа.

При анодировании алюминиевого сплава деталь погружали в кислый электролит (водный раствор H_2SO_4) и соединяли с положительным полюсом источника тока. Процесс протекает при плотностях тока $10\text{—}50\text{ мА/см}^2$ детали (требуемое напряжение источника до $50\text{—}100\text{ В}$) [3,5]. Образование оксидного покрытия на поверхности сплава отмечено изменением цвета от привычного стального блеска до матового зеленого.

Перспективным методом обработки материалов является воздействие высокочастотной (ВЧ) плазмы пониженного давления, в результате которого происходит ионная имплантация атомов плазмообразующего газа в объем металла глубиной до 100 нм [6]. Отличительной особенностью технологии является использование «холодной» плазмы: газовая температура в плазменном потоке может регулироваться в диапазоне от 40 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Принцип действия основан на формировании потока ионов, обладающих энергией $10\text{—}100\text{ эВ}$, за счет образования слоя

положительного заряда на границе между поверхностью тела и квазинейтральной плазмой.

Энергии ионов достаточно для залечивания микропор и микротрещин, ликвидации трещиноватого и рельефного слоев, формирования сжимающих остаточных напряжений в приповерхностном слое образца и др.

Использование газа в качестве рабочего тела – позволяет обрабатывать внутренние полости изделий.

Экспериментальная часть и результаты

Во всех случаях во избежание побочных эффектов детали обезжиривались и обезвоживались.

Исходные исследуемые характеристики образца: твердость 0,82 ГПа, модуль упругости 32 ГПа.

После анодирования установлено, что твердость материала возросла до 0,98 ГПа, однако упругие свойства (модуль упругости, коэффициент упругого восстановления) упали в два раза. Это может быть связано со структурой анодного оксида, который получается пористым. Соответственно очень сильно возросла шероховатость, в 3,5 раза. Поэтому после анодирования следует применять дополнительные меры с целью закупорить поры. Обычно деталь длительно обрабатывают паром или кипятят в воде.

Проведенные исследования по влиянию эпилама показали, что твердость увеличилась аналогичным образом до 0,98 ГПа. Модуль упругости в сравнении с предыдущим методом увеличился на 40% до 45 ГПа, коэффициент упругого восстановления, однако, как и при анодировании остался равным 12%. Шероховатость после данного вида обработки не изменилась.

Для исследования влияния взаимодействия ВЧ плазмы пониженного давления с поверхностью материала проведен третий эксперимент в плазме инертного газа, аргона, 0,06 г/с и в среде смеси плазмохимического газа, метана, 0,004 г/с и аргона 0,06 г/с. Рабочее давление в камере 24-26 Па.

Характеристики плазменного ВЧ генератора: потребляемая мощность 0,5-10 кВт, частота на выходе 13,56 МГц, ток анода 0,6-0,75 А, напряжение анода 7 кВ. С целью концентрации электрического поля вблизи поверхности на изделие подавался дополнительный отрицательный потенциал в размере -20 В. Время обработки в общей сложности составило ~40 минут: 20 минут в аргоне, 20 минут в смеси газов, инертного и

плахимического. В результате воздействия емкостного ВЧ разряда на поверхность изделия удалось повысить твердость с $3,05 \pm 0,17$ ГПа до $3,30 \pm 0,29$ ГПа. При этом увеличился как модуль упругости, с $74,16 \pm 10,66$ ГПа до $124,07 \pm 17,95$ ГПа, так и коэффициент упругого восстановления, с $17,94 \pm 0,78\%$ до $29,89 \pm 5,61\%$. Шероховатость понизилась с 302,37 нм до 76,65 нм.

Для определения физико-механических свойств применялось измерение микротвердости, шероховатости, модуля упругости и коэффициента упругого восстановления, исследовался рельеф и структура поверхности на субмикронном и нанометровом масштабе с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D». На базе «НаноСкан» реализован метод измерения твердости, основанный на измерении и анализе зависимости нагрузки при вдавливании индентора в поверхность материала от глубины внедрения индентора. Данный метод лежит в основе стандарта на измерение твердости ISO 14577. Для механических испытаний применяется индентор типа Берковича, который представляет из себя трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине около 142° . Метод измерительного динамического индентирования заключается в следующем: индентор вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью, при достижении заданной нагрузки индентор отводится в обратном направлении. В процессе такого испытания производится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения индентора [7]. Особенность: пьезорезонансный кантилевер камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью консоли ($\sim 2 \cdot 10^4$ Н/м).

Выводы

Таким образом, выявлено, что физико-механические показатели деталей спирального насоса, обработанных в плазме емкостного ВЧ разряда, обладают более высокими технологическими и эксплуатационными характеристиками в сравнении с приведенными методами, анодирование и эпиламинирование. Происходит газонасыщение (карбидирование) поверхностных слоев металлов и сплавов на глубину до 1 мкм за время обработки до 40 минут, результатом чего является повышение прочностных свойств, долговечности и срока службы изделий. Преимуществом ионной имплантации перед другими методами введения примеси в твердые тела является универсальность процесса, позволяющего ввести любой элемент в любой материал в строго

контролируемом количестве, а также задавать его распределение по глубине.

Изучен и освоен комплексный подход к изучению покрытий с применением методов измерения рельефа, шероховатости, твердости, износостойкости, модуля упругости, коэффициента упругого восстановления и толщины модифицированного слоя в рамках одного измерительного прибора.

Библиографический список

1. В.В. Савич, Конструкции из композиционных материалов, 4, 114 – 119 (2006).
2. И.Ш. Абдуллин, А.А. Хубатхузин, Вестник Казанского технологического университета, 11; 625 – 627 (2010).
3. Шрейдер А. В. Оксидирование алюминия и его сплавов. — М.: Металлургиздат, 1960. — 198 с.
4. Голубев А. И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. — М.: Изд-во АН СССР, 1961. — 221 с.
5. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. — Л.: Энергия, 1967. — 232 с.
6. Хубатхузин А. А. Повышение твердости физико-механических свойств металлов и их сплавов с помощью ВЧ-плазмы пониженного давления / А. А. Хубатхузин, И. Ш. Абдуллин, В.И. Христоробова // Вестник Казанского Технологического Университета. - 2013. - Т. 16; №23. – С. 25-28.
7. Хубатхузин А. А. Особенности измерения физико-механических свойств нанопокровов / А. А. Хубатхузин, И. Ш. Абдуллин, В.И. Христоробова, С. В. Прокудин // Вестн. Каз. Технологического Университета. - 2014. - Т. 17; №2. – С. 39-42.

Плазменная визуализация механических дефектов конструкционных элементов промышленных установок

Plasma – assisted visualization of mechanical defects in elements of industrial equipment

Анжауров А.А., Ситанов Д.В.

Anzhaurov A.A., Sitanov D.V.

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
153000, г. Иваново, просп. Шереметевский, 7, E-mail: sitanov@isuct.ru

The applicability of dielectric barrier discharge for discovering the defects as well as for evaluating the surface treatment quality was shown. The recommendations for the use of plasma-assisted visualization method for the control of both humidity degrees of fiber-based structures and wholeness of layered film structures were formulated.

Введение

Использование плазмы в промышленных целях – перспективное и быстро развивающееся направление научно-технической мысли. С практической и экономической точек зрения широко востребована плазма при атмосферном давлении в воздухе. Такой вид газового разряда позволяет, в зависимости от его параметров, осуществлять весь набор процессов, направленных на обработку и модификацию поверхностей различных материалов [1]. Во многих отраслях промышленности обработка плазмой атмосферного давления уже прочно вошла в обиход. В других сферах, например, в биотехнологии, альтернативной энергетике, а также в авиационно-космической промышленности, активно ведутся поиски новых прикладных решений.

Перспективным оказалось применение плазмы атмосферного давления и в дефектоскопии для контроля качества высококлассных поверхностей, прозрачных и непрозрачных материалов, включая оптические, монокристаллические и металлические поверхности, контроля наличия поверхностных дефектов, неровностей, сколов, в том числе и для визуализации приповерхностных дефектов материалов и изделий. Существующие в настоящее время методы дефектоскопии, как правило, громоздки, весьма трудоёмки и не удобны с точки зрения экспресс анализа. Предлагаемые в данной работе «плазменные» методы в частности методы, основанные на диэлектрическом барьерном разряде (ДБР или FE-DBD англ.) при атмосферном давлении позволяют решить ряд проблемных вопросов.

Целью данной работы являлось рассмотрение вопросов использования плазмы

атмосферного давления в воздухе для неразрушающего контроля качества различных типов материалов и объектов, используемых в производстве и смежных областях.

Методика эксперимента

Для возбуждения разряда использовался высоковольтный источник напряжения, работающий от внешнего задающего генератора и позволяющего получать плазму атмосферного давления в области частотах от 50 Гц до 20 кГц. Резонансные возбуждения схемы источника питания делали его наиболее эффективным в области частот 6 кГц. Минимальное значение нагрузки, которое можно было подключать к источнику питания, соответствовало 500 кОм, что без труда позволяло получать поверхностный барьерный разряд в различных режимах, начиная от искрового разряда и до диффузного. Для изучения характеристик образцов по их свечению в плазме объемную часть газового разряда минимизировали, вплоть до того, что образцы располагали на заземленном электроде с барьером (стеклом), а высоковольтным электродом прижимали образец к стеклу. Эксперименты проводили с использованием разрядной ячейки, показанной на рис. 1. Она представляла собой герметичный объём в виде параллелепипеда, выполненного из прозрачного органического стекла. Внутри ячейки располагается столик для объекта, выполняющий роль катода. В качестве анода использовался микровинт, с помощью которого можно было изменять зазор между столиком (катодом) и вторым электродом - анодом. Роль диэлектрического барьера выполняла стеклянная пластина, помещаемая на катод и повторяющая его размеры (размеры столика).

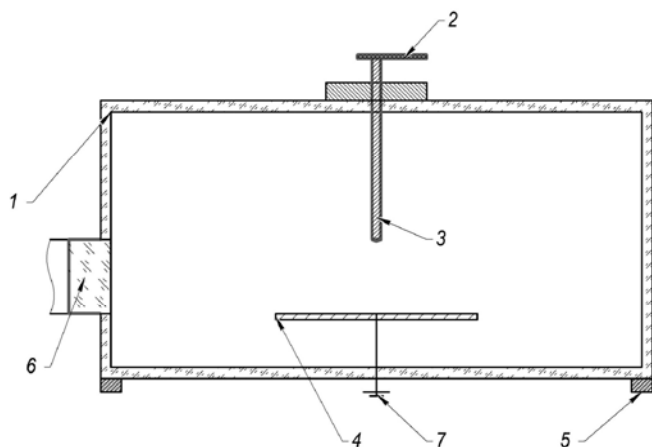


Рис. 1. Газоразрядная ячейка: 1 – корпус из диэлектрического прозрачного материала, 2 – микровинт с возможностью смены конфигурации электрода, 3 – анод, в данном случае в виде острия, 4 – столик для образцов (катод), 5 – изоляторы, 6 – патрубок для удаления продуктов взаимодействия исследуемых объектов с ДБР, 7 – клемма заземления.

Патрубок 6 газоразрядной ячейки, показанный на рис. 1, использовался в случае работы с органическими материалами, содержащими влагу.

Результаты и их обсуждение

Используемое оборудование позволяло изучать дефекты образцов, геометрию их формы, строение (волокистость структуры), степень увлажнения органических материалов.

Основная идея, заложенная в предлагаемой методике, заключается в визуализации (свечении) участков исследуемых образцов:

а) имеющих малые радиусы кривизны (сколы, острые углы и т.д.), в окрестности которых наблюдаются более высокие напряженности электрических полей в ДБР,

б) характеризующиеся резким изменением кондактанса в малой локализованной области (например, точечный дефект кристаллической структуры).

Было показано, что в ДБР визуализируются проколы и нарушения изоляции в различных токоведущих конструкциях, проводах и кабелях. На рис.2 показано свечение в ДБР медной проволоки с микропроколами в изолирующем лакированном слое. В работе были исследованы различные типы проводов с различной диэлектрической изоляцией. Во всех случаях метод плазменной визуализации показал свою высокую эффективность. Важно, чтобы при практической реализации данной методики на

практике между высоковольтным электродом и исследуемым образцом отсутствовали искровые и стримерные пробои. В противном случае может наблюдаться локальное разрушение диэлектрических пленок (элементов изоляции) технологических изделий.



Рис. 2. Медная проволока в ДБР, визуализация проколов изоляции.

Из рис. 2 видно, что в местах нарушения диэлектрического покрытия и на торцах проволоки наблюдаются точечные свечения, которые свидетельствуют о наличии дефектов.

Основное внимание в работе было уделено описанию технологических объектов, дефекты и особенности строения которых могут быть зафиксированы с использованием плазменной визуализации. В частности, была показана возможность обнаружения сквозных проколов и дефектов в пределах только одного наружного слоя для слоистых структур неорганического происхождения. Детально изучались возможности методики и подбор параметров разряда с целью анализа качества обработки поверхностей металлических и кристаллических заготовок. Стоит отметить, что выбор материала объекта исследования не является определяющим в данной методике. Так, например, плазменная визуализации одинаково эффективна для изучения шероховатости как металлических, так и полимерных пленок. С другой стороны, этот же метод может быть использован для контроля степени увлажнения тканых материалов, что оказывается важным для целей текстильной промышленности.

Библиографический список

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Изд.: Интеллект. 2009. -736 с.

Водородное восстановление кремния из SiCl_4 в индукционном ВЧ-разряде

Hydrogen reduction of silicon from SiCl_4 in the inductive RF discharge

Дериземля А.Н., Крышталь П.Г., Малихин Д.Г., Радченко В.И., Широков Б.М.

Derizemlya A.N., Kryshstal P.G., Malyhin D.G., Radchenko V.I., Shirokov B.M.

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

61108 г.Харьков, ул. Академическая, 1

E-mail: shirokov@kipt.kharkov.ua

Nanocrystalline silicon films prepared at non-equilibrium low-temperature plasma as a result of hydrogen reduction of silicon tetrachloride. High rate deposition of silicon films caused by high dissociation levels component of the working mixture.

Введение

Кремний, как исходный материал для производства полупроводниковых и фотоэлектрических приборов, в настоящее время получают, преимущественно, водородным восстановлением трихлорсилана в установках реализующих Сименс-процесс.

КПД Сименс-процесса не превышает 40%. Повышение КПД процесса можно ожидать в плазмохимических процессах восстановления.

Использование энергии низкотемпературной неравновесной плазмы, в которой электронная температура превышает газовую температуру, позволяет осуществлять химические превращения, которые невозможны при обычном газофазном осаждении. В качестве сырья для получения кремния может быть использовано химическое соединение — тетрахлорид кремния (SiCl_4), являющийся одним из отходов производства кремния в традиционных технологиях.

Целью работы является получение кремния водородным восстановлением тетрахлорида кремния в низкотемпературной неравновесной плазме и определение характеристик полученного конденсата.

Оборудование и методика проведения эксперимента

Осаждение кремния проводилось на установке, состоящей из реактора, системы откачки, системы подачи реагентов и системы возбуждения ВЧ-разряда (рис 1).

Реактор (2) представляет собой трубу из кварцевого стекла диаметром 150 мм и высотой 600 мм, установленную вертикально между двумя форкамерами (1) из нержавеющей стали.

Реактор охлаждается потоком воздуха, создаваемым вентилятором (5).

На верхней и нижней форкамерах смонтированы выводы систем откачки и подачи реагентов, а также приборы контроля давления.

Система откачки состоит из вакуумного насоса (6) и азотной ловушки (7).

Система подачи реагентов включает баллон с водородом (8), редуктор давления (9); манометр контроля давления водорода (10), вымораживающую ловушку (7), расходомер водорода (11), а также контейнер с тетрахлоридом кремния (15), установленный на электронных весах (18) с погрешностью измерения 0,1 гр.

Для стабилизации давления паров тетрахлорида кремния контейнер (15) помещен в термостат (14).

Управление газовыми потоками в системах откачки и подачи реагентов осуществляется с помощью запорных клапанов (12) и регулирующих вентилей (13).

Давление в диапазоне до 1,3 Па измеряется термодинамическим вакуумметром (16), а в диапазоне от 1,3 Па до 1330 Па - деформационным вакуумметром (17).

Система возбуждения ВЧ-разряда состоит из водоохлаждаемого индуктора (3), расположенного снаружи реактора, ВЧ генератора (19), согласующего устройства (20), электромагнитного экрана (4).

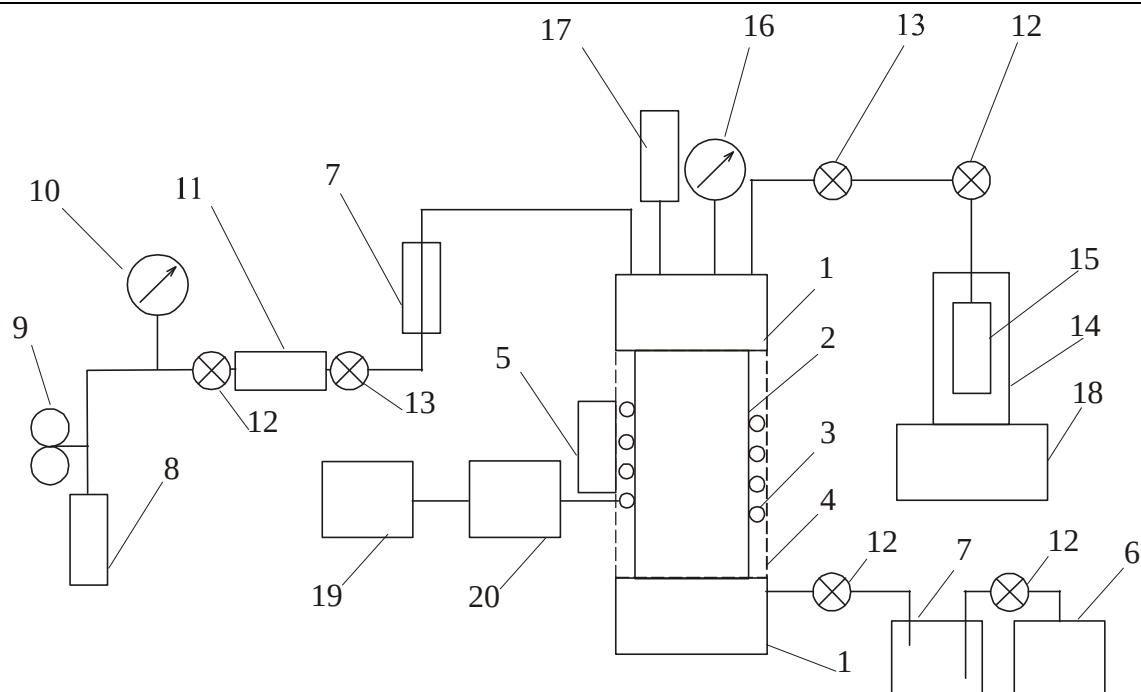


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения кремния в индукционном ВЧ разряде:

- 1 – форкамера; 2 – кварцевый реактор; 3 – индуктор; 4 – защитный кожух;
 5 – вентилятор; 6 – вакуумный насос; 7 – азотная ловушка; 8 – водородный баллон;
 9 – редуктор; 10 – манометр; 11 – расходомер водорода; 12 – запорный клапан;
 13 – вентиль; 14 – термостат; 15 – контейнер с тетрахлоридом кремния;
 16 – вакуумметр термодинамический; 17 – вакуумметр деформационный; 18 – весы электронные;
 19 – генератор; 20 – согласующее устройство.

Высокочастотный генератор ВЧИ-63/0,44 модернизирован с целью обеспечения стабильной работы в широком диапазоне изменения параметров нагрузки при возбуждении высокочастотного разряда.

Перевод высокочастотного генератора в режим непрерывной генерации осуществлен заменой регулируемого тиратронного выпрямителя на нерегулируемый диодный, что существенно повысило надежность и стабильность работы источника питания генератора.

Стабильная работа генератора при различных значениях выходной мощности в широком диапазоне изменения параметров нагрузки обеспечена разделением цепей согласования и регулировки мощности.

Плавное согласование генератора с нагрузкой осуществляется изменением коэффициента трансформации в анодном контуре с помощью регулятора, используемого в штатном режиме для регулировки мощности.

Регулировка выходной мощности генератора производится регулируемым автотрансформатором, установленным на входе источника питания. В модернизированном генераторе предусмотрена также плавная подстройка в резонанс анодного и нагрузочного контуров.

Увеличение частоты генерации до 880 кГц произведено изменением емкостей в резонансных цепях генератора.

Проведенные эксперименты с модернизированным высокочастотным генератором показали его стабильную работу при различных значениях выходной мощности в широком диапазоне изменения параметров нагрузки.

Высокочастотный разряд, возбуждаемый в молекулярном водороде и смеси водорода с хлорсиланом, горел в диапазоне давлений 15 – 250 Па. Плотность мощности, вкладываемой в высокочастотный разряд, изменялась в пределах от 1 до 7,2 Вт/см², при значении КПД генератора около 50%.

В экспериментах использовался тетрахлорид кремния марки «ОСЧ» и водород марки «А». Контейнер с тетрахлоридом кремния, для обеспечения стабильного расхода реагента, установлен в термостат. Водород перед подачей в установку проходил через вымораживающую ловушку.

В ходе эксперимента поддерживались следующие параметры: давление в реакторе – 60 Па, расход водорода – 6,5 л/час, расход тетрахлорида кремния (SiCl₄) – 10 г/час, удельная мощность, вкладываемая в разряд – 6,5 Вт /см².

Температура стенки разрядной камеры находилась в пределах 270...290°C. Общая длительность процесса осаждения составила 80 минут.

Реакция плазмохимического восстановления ($\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$) проводилась при соотношении $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 5/1$.

На внутренней поверхности кварцевой реакционной камеры, в зоне разряда, получена пленка конденсата.

В результате рентгеноструктурного фазового анализа материала пленки, выполненного на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07, получена величина периода решетки 0,5427...0,5432 нм, близкая к справочному значению 0,5430 нм для кристаллического кремния [1].

Структура материала пленки определялась из анализа дифракционных линий, образующихся при облучении пленки рентгеновским излучением $\text{Cu} - K_\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Средний размер кристаллитов кремния δ получен из формулы Шеррера по измеренной полуширине дифракционной линии, соответствующей кристаллографической ориентации $\langle 111 \rangle$. Полученные значения $\delta \approx 20 \text{ нм}$ согласуются с результатами, полученными при осаждении пленок нанокристаллического кремния в емкостном ВЧ разряде, возбуждаемом в дихлорсилане (SiH_2Cl_2), разбавленном водородом [2].

Объемная часть пленки X_c , содержащая нанокристаллический кремний, определялась из соотношения [3]:

$$X_c = \frac{\sum J_{nkl}}{\sum J_{nkl \max}},$$

где $\sum J_{nkl}$ - сумма интегральных интенсивностей трех дифракционных линий, соответствующих кристаллографическим ориентациям $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$,

$\sum J_{nkl \max}$ - сумма максимальных интенсивностей этих линий.

В исследованных пленках $X_c = 53\%$.

Состав материала пленки определялся на электронном микроскопе (СЭМ) "Jeol JSM-840" по спектру характеристического рентгеновского излучения (рис.2).

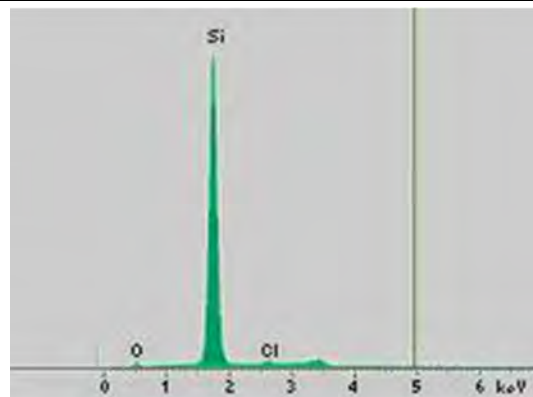


Рис.2. Характеристический рентгеновский спектр осажденной пленки кремния

Толщина полученной пленки составила 11,6 мкм, средняя скорость роста пленки равна $R_0 = 2,41 \text{ нм/с}$. Это заметно превышает скорости осаждения, полученные в емкостных ВЧ разрядах [4].

Выводы

В результате водородного восстановления тетрахлорида кремния в низкотемпературной неравновесной плазме получены пленки нанокристаллического кремния.

Высокие скорости роста пленок кремния в индукционном ВЧ разряде обусловлены высокой степенью диссоциации компонент рабочей смеси.

Библиографический список

1. Т.В. Андреева, А.С. Болгар, Н.В. Власова и др. *Свойства элементов*. М.: «Металлургия». Справочник под ред. Г.В.Самонова. Физические свойства, 1976, с. 48.
2. H.Shirai, C.Fukai, Y. Sakuma et al. Growth kinetics of nanocrystalline silicon from SiH_2Cl_2 by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269. 2000, p. 131-135.
3. K. Sharma, M. Verheijen, M.C.M. van de Sanden et al. In situ crystallization kinetics of plasma-deposited hydrogenated amorphous silicon layers // *Journal of Applied Physics*. 2012, v.111. 033508.
4. Y.Mai, S.Klein, R.Carls et al. Mikrocrystalline Silikon solar cells deposited at hsgt rates // *Journal of Applied Physics*. 2005, v.97.114013.

О свойствах высокочастотного разряда индуктивного в металлической вакуумной камере

On the properties of inductive Radio Frequency discharge in metallic vacuum chamber

Двинин С.А., Буслеев Н.И.

Dvinin S.A., Busleev N.I.

Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Физический факультет, 119991 Москва, Ленинские Горы 1-2

E-mail: dvinin@phys.msu.ru

Analytical calculation of electromagnetic field in metallic cylindrical discharge chamber, excited by planar antenna, shows that discharges supported by azimuthally symmetrical ($m = 0$) H wave are purely inductive ones. H-modes, containing azimuthal dependence, have a radial component of the field, which will excite the capacitive discharge on the side wall. All E modes are combined, and contain both capacitive and inductive components. At low frequencies fields discharge, supported by H-wave has inductive impedance, and the discharge of supported by E- wave has resonance associated with the excitation of a surface wave.

Введение

Индуктивные высокочастотные реакторы [1, 2] стали использоваться в микроэлектронной технологии как альтернатива реакторам емкостного типа практически сразу же, как плазменные технологии начали использоваться для производства микропроцессоров. В отличие от емкостных разрядов, в которых электрический ток протекал по нормали к границе плазмы, в идеальном индуктивном реакторе поле на границе плазмы параллельно ей, поэтому отсутствует эффект детектирования и плавающий потенциал плазмы и энергия ионов, бомбардирующих подложку минимальны. Таким образом, их преимущество заключалось в возможности минимизировать переменные электрические поля в окрестности тонких слоев диэлектрика и уменьшить, таким образом, вероятность пробоя этих слоев.

К сожалению, возбуждение чисто индуктивного разряда принципиально невозможно. В данной работе мы проанализируем поля, возбуждаемые с помощью индуктивной антенны, в цилиндрической металлической разрядной камере (рис. 1), рассматриваемой как резонатор. Разрядная камера представляет собой металлический цилиндр радиусом R_0 и высотой L_0 . Плазма сосредоточена в нижней части камеры, $z < L_2$. В качественных расчетах, проведенных в настоящей работе, пространственное распределение плотности электронов будем

считать однородным. Расчеты ниже приведены для размеров $L_1=5$ см, $L_2=1$ см, $L_3=9$ см, $R_0=22.5$ см.

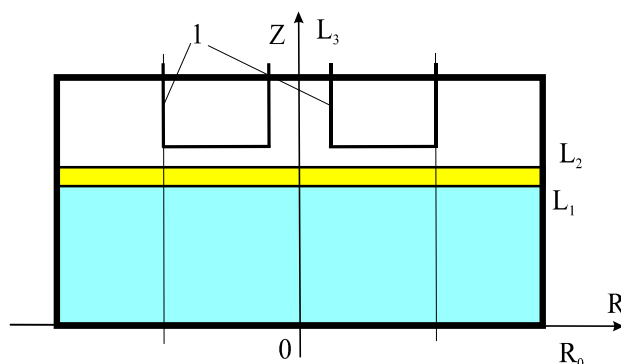


Рис. 1. Цилиндрическая разрядная камера.

Плазма отделена от верхней части $z > L_2$, в которой расположен возбудитель поля (антенна) 1, слоем диэлектрика. Электромагнитное поле генерируется заданными токами, протекающими по возбудителю, состоящему из проводников, расположение которых в пространстве задано параметрической кривой $\mathbf{r}_0(\beta)$.

Система уравнений и представление поля в разрядной камере

Для расчета электрического $\mathbf{E}$ и магнитного $\mathbf{B}$ полей удобно использовать волновые уравнения:

$$\frac{w^2}{c^2} \mathbf{E} + \Delta \mathbf{E} = -\frac{4\pi i w}{c^2} \left(\mathbf{j} + \frac{c^2 \nabla(\nabla \cdot \mathbf{j})}{w^2 e} \right). \quad (1)$$

$$\frac{w^2}{c^2} \mathbf{B} + \Delta \mathbf{B} = -\frac{4\pi}{c} [\nabla \times \mathbf{j}]. \quad (2)$$

Здесь и ниже $\varepsilon=\varepsilon_1=1$ в области $z>L_2$, $\varepsilon=\varepsilon_D=4-5$ при $L_1<z<L_2$, $e=e_p=1-4\pi ne^2/m\omega(w+in)$ при $z<L_1$ (в плазме), n_e – плотность электронов, e , m – их заряд и масса, ω – частота ВЧ поля, c – скорость света, $k=\omega/c$, ν – частота столкновений электронов, $\mathbf{j}$ – внешние токи, возбуждающие плазму.

Поле в резонаторе представляется в виде суммы собственных функций электромагнитных операторов. Удобно разделить эти собственные функции на Е- и Н- волны [3], для которых:

$$\begin{aligned} e_z &= e_z J_m(k_r r) \exp(imj) f(z) \exp(-i\omega t), \\ h_z &= h_z J_m(k_r r) \exp(imj) g(z) \exp(-i\omega t). \end{aligned} \quad (3)$$

Поперечные компоненты электромагнитного поля собственных функций могут быть рассчитаны через их z-компоненты по формулам [3], [4]

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_t &= \left(\frac{\omega^2}{c^2} e + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^{-1} \left\{ \frac{i\omega}{c} e [\nabla \times \mathbf{e}_z E_z] + \nabla_t \frac{\partial B_z}{\partial z} \right\}, \\ \mathbf{e}_t &= \left(\frac{\omega^2}{c^2} e + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)^{-1} \left\{ \nabla_t \frac{\partial E_z}{\partial z} - \frac{i\omega}{c} [\nabla \times \mathbf{e}_z B_z] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Компоненты k_z и k_r различных собственных функций определяются из граничных условий. Для радиального волнового числа можно записать $k_r = m_{nm}/R_0$, где для Е-волны m_{nm} – n-ый корень функции Бесселя порядка m, а для Н-волны – n-ый корень ее производной.

Для расчета радиальной постоянной распространения h необходимо решать дисперсионные уравнения, которые могут быть приведены к виду ($L'_2 = L_2 - L_1$, $L'_3 = L_3 - L_2$)

$$\begin{aligned} D &= \frac{\sqrt{k^2 e_1 - h^2}}{e_1} \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_1 - h^2} L'_3) + \\ &+ \frac{\sqrt{k^2 e_D - h^2}}{e_D} \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_D - h^2} L'_2) + \frac{\sqrt{k^2 e_p - h^2}}{e_p} \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_p - h^2} L_1) - \\ &- \frac{e_D \sqrt{k^2 e_1 - h^2} \sqrt{k^2 e_p - h^2}}{e_1 e_p \sqrt{k^2 e_D - h^2}} \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_1 - h^2} L'_3) \times \\ &\times \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_p - h^2} L_1) \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_D - h^2} L'_2) = 0 \end{aligned}$$

Для Е-волн и

$$\begin{aligned} &\frac{\operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_p - h^2} L_1)}{\sqrt{k^2 e_p - h^2}} + \frac{\operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_D - h^2} L'_2)}{\sqrt{k^2 e_D - h^2}} + \frac{\operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_1 - h^2} L'_3)}{\sqrt{k^2 e_1 - h^2}} - \\ &- \frac{\sqrt{k^2 e_D - h^2}}{\sqrt{k^2 e_p - h^2} \sqrt{k^2 e_1 - h^2}} \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_p - h^2} L_1) \times \\ &\times \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_D - h^2} L'_2) \operatorname{tg}(\sqrt{k^2 e_1 - h^2} L'_3) = 0 \end{aligned}$$

для Н-волн. Из структуры уравнений для электромагнитного поля следует, что если рассматривать поля в окрестности плоскостей $z=0$ и $z=L_2$, индуктивному разряду соответствуют Н-моды электромагнитного поля, а емкостному – Е-моды. При этом в емкостном разряде всегда

существуют в этих плоскостях и тангенциальные компоненты электрического поля, т.е. невозможно получение число индуктивного разряда (за исключением моды $m=0$, для которой радиальное электрическое поле отсутствует). С другой стороны на поверхности $r=L_0$ всегда существуют радиальные компоненты электрического поля, т.е. в окрестности этой плоскости будут наблюдаться эффекты, характерные для емкостного разряда. Хотя подложки в этой области отсутствуют, наличие радиальной компоненты поля обуславливает непроизводительные потери энергии на ускорение ионов в этой области.

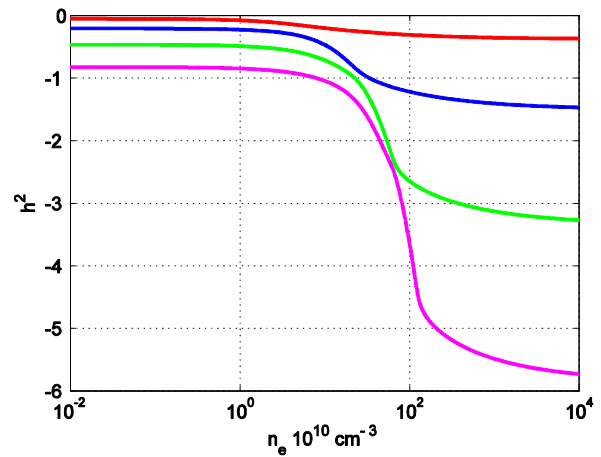


Рис. 2. Постоянная распространения для Н-волн на частоте 200 МГц как функция плотности электронов.

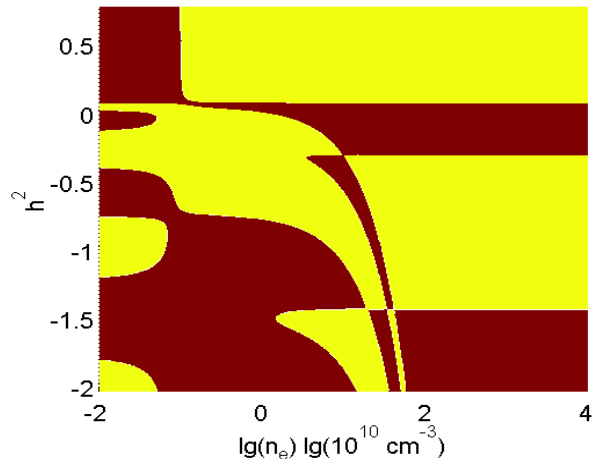


Рис. 3. Постоянная распространения для Е-волн на частоте 200 МГц как функция плотности электронов.

Примеры зависимостей постоянной распространения от плотности электронов в плазме для Е- и Н- мод приведены на рис. 2, 3. При малых плотностях электронов постоянные распространения соответствуют плоскому волноводу с расстоянием между пластинами равным L_0 , а при высоких – L_3 . Для Н-волн

изменение плотности электронов сопровождается плавным изменением постоянной распространения. Поскольку распространяющихся волн нет, все возбуждающиеся волны дадут индуктивный импеданс. Для Е-волн происходит перестройка системы собственных функций при $\epsilon_{pl}=0$, $h^2=k^2\epsilon_{pl}/(\epsilon_{pl+1})$, $h^2=k^2\epsilon_{pl}$, поэтому для наглядности приведено поле зависимостей знака дисперсионного выражения D как функция h и n_e . Корням дисперсионного выражения соответствуют области перемены знака, т.е. границы темных и светлых областей. Верхняя граница со стороны высоких плотностей соответствует поверхностной волне. Практически для расчета заданной азимутальной моды достаточно учитывать не более четырех собственных функций.

2. Возбуждение Е- и Н- волн заданными токами

Рассмотрим теперь задачу о возбуждении Е- и Н-волн заданными токами. Ток, протекающий по антенне, и напряжение на ней определяются соотношениями

$$i(r, j, t) = i_0 \frac{\mathbf{e}_z (\partial z_0 / \partial b) + \mathbf{e}_r (\partial r_0 / \partial b) + \mathbf{e}_j r (\partial j_0 / \partial b)}{\sqrt{(\partial z_0 / \partial b)^2 + (\partial r_0 / \partial b)^2 + r^2 (\partial j_0 / \partial b)^2}} \times \\ \times d(r - r_0(b)) d(j - j_0(b)) d(z - z_0(b)) \\ U = \int_L (\mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}) = \int_{b_1}^{b_2} db \frac{E_z (\partial z_0 / \partial b) + E_r (\partial r_0 / \partial b) + E_j r (\partial j_0 / \partial b)}{\sqrt{(\partial z_0 / \partial b)^2 + (\partial r_0 / \partial b)^2 + r^2 (\partial j_0 / \partial b)^2}}$$

Коэффициенты i_n разложения возбуждающего тока по собственным функциям Y_n : $i = \sum i_n Y_n$ могут быть рассчитаны по формуле

$$i_y \Psi_{mnk} = \int_{b_1}^{b_2} db \int_0^L dz \int_0^{R_0} r dr \int_0^{2p} dj \frac{\Psi_{zmnk}^* \frac{\partial z_0}{\partial b} + \Psi_{rmnk}^* \frac{\partial r_0}{\partial b} + \Psi_{jmnk}^* r \frac{\partial j_0}{\partial b}}{r \sqrt{\left(\frac{\partial z_0}{\partial b}\right)^2 + \left(\frac{\partial r_0}{\partial b}\right)^2 + r^2 \left(\frac{\partial j_0}{\partial b}\right)^2}} \times \\ \times d(r - r_0(b)) d(j - j_0(b)) d(z - z_0(b)) \frac{i_0 \Psi_{mnk}}{\|\Psi_{mnk}\|^2}$$

Амплитуды разложения полей, имеют вид

$$E_{Emnk} = - \frac{\int_0^{Lx} dx \int_0^{R_0} r dr \int_0^{2p} dj \left(\left(\frac{4pi}{we} \left(\frac{w^2}{c^2} \mathbf{e}_j + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{j}) \right) \right) \cdot \Psi_{Ymnk}^* \right)}{(h^2 - k_z^2) \int_0^{Lx} dx \int_0^{R_0} r dr \int_0^{2p} dj (\Psi_{Ymnk} \cdot \Psi_{Ymnk}^*)} \\ H_{Emnk} = - \frac{\int_0^{Lx} dx \int_0^{R_0} r dr \int_0^{2p} dj \left(\left(-\frac{4p}{c} [\nabla \times \mathbf{j}] \right) \cdot \tilde{\Psi}_{Ymnk}^* \right)}{(h^2 - k_z^2) \int_0^{Lx} dx \int_0^{R_0} r dr \int_0^{2p} dj (\tilde{\Psi}_{Ymnk} \cdot \tilde{\Psi}_{Ymnk}^*)}$$

Таким образом, аксиально симметричный индуктивный разряд может быть возбужден только азимутальными токами. Наибольший вклад в импеданс разряда в целом обычно вносит наиболее длинноволновая мода. Поведение

импеданса как целого зависит от соотношения размеров вакуумной камеры и длины электромагнитной волны. При низких частотах для Е-волны в рассматриваемом случае могут наблюдаться резонансы, связанные с возбуждением поверхностной волны. Для Н-низкочастотной волны резонансы отсутствуют. На высоких частотах могут наблюдаться резонансы как для поперечно-электрической, так и для поперечно-магнитной волн.

Электрическое поле для Н-мод и магнитное поле для Е-мод могут быть рассчитаны с помощью формул (4). Если известно разложение электрического поля по собственным функциям

$$\mathbf{E}(r, j, t) = \sum_{m,n,k} E_{mnk} \Psi_{mnk}$$

то напряжение на антенне рассчитывается по формуле

$$U = \sum_{m,n,k} E_{mnk} \int_{b_1}^{b_2} db \frac{\Psi_{zmnk}^* (\partial z_0 / \partial b) + \Psi_{rmnk}^* (\partial r_0 / \partial b) + \Psi_{jmnk}^* r (\partial j_0 / \partial b)}{\sqrt{(\partial z_0 / \partial b)^2 + (\partial r_0 / \partial b)^2 + r^2 (\partial j_0 / \partial b)^2}}$$

В последней формуле собственная функция рассчитывается в точках $z_0(\beta)$, $r_0(\beta)$, $j_0(\beta)$.

3. Разложение по собственным модам волновода

В предыдущем пункте было рассмотрено возбуждение разряда с помощью разложения по модам заполненного плазмой резонатора. Поскольку радиальная структура возбуждающих токов может быть достаточно сложной, а радиальный размер камеры обычно много больше осевого, для описания необходимо использовать большое количество радиальных мод. В этом случае более выгодно разлагать по собственным функциям поле в каждом сечении волновода [3]. Решение в этом случае ищется в виде $\mathbf{B}(r, j, t) = \sum_{m,n,k} B_{mnk}(r) \tilde{\Psi}_{mnk}(z, j)$

$$\mathbf{E}(r, j, t) = \sum_{m,n,k} E_{mnk}(r) \Psi_{mnk}(z, j), \quad (5)$$

Радиальная зависимость определяется из решения уравнений

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{dE_z}{dr} + \left(\frac{w^2}{c^2} e - h^2 - \frac{m^2}{r^2} \right) E_z = \\ = - \frac{4p}{iwe} \left\{ \left(\frac{w^2}{c^2} e - h^2 \right) j_z + ih \frac{dj_r}{dr} - \frac{mh}{r} j_j \right\} \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{dB_z}{dr} + \left(\frac{w^2}{c^2} e - h^2 - \frac{m^2}{r^2} \right) B_z = \\ = - \frac{4p}{c} \left(\frac{w^2}{c^2} e - h^2 \right) \left(\frac{dj_j}{dr} - \frac{im}{r} j_r \right)$$

4. Численное моделирование для аксиально симметричных мод

Для аксиально симметричных мод уравнения Максвелла принимают вид

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{w_n^2}{c^2} e \right) E_z = - \frac{4\pi i}{we} \left(\frac{w^2}{c^2} e j_z + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial j_r}{\partial z} + \frac{\partial^2 j_z}{\partial z^2} \right)$$

$$\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{w_n^2}{c^2} e \right) B_z = \frac{4\pi e}{c} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{j_r}{e} \right)$$

Эта система интегрировалась численно методом матричной прогонки. Пример расчета импеданса разряда приведен на рис. 4.

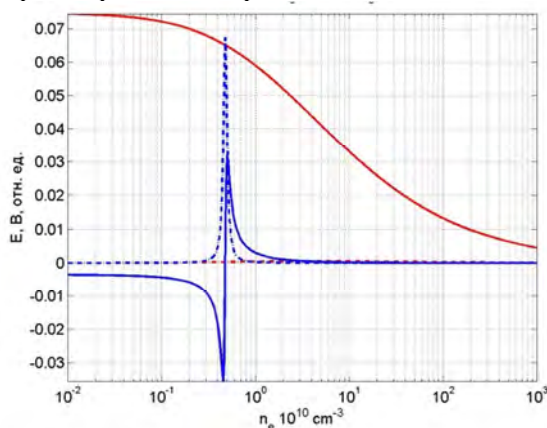


Рис. 4. Импеданс (действительная часть – пунктир, мнимая – сплошная линия) разряда для возбуждения Е- и Р- волн на частоте 200 МГц. Для Н-волны разряд всегда имеет индуктивный импеданс, для Е-волны наблюдается резонанс, когда волновое число поверхностной волны равно $2.405/R$.

Выводы

1. Рассмотрен разряд в вакуумной камере, которая представляет собой цилиндрический резонатор, содержащий цилиндрическую область, занятую плазмой и расположенную над ней область, заполненную диэлектриком. Показано, что чисто индуктивному типу разряда соответствует разряд, поддерживаемый волной Н

типа (по отношению к оси z) с азимутальным числом $m=0$. Н моды с $m \neq 0$ имеют радиальную компоненту поля, которая будет возбуждать емкостную составляющую на боковой стенке.

2. Емкостной разряд в геометрии такого типа соответствует возбуждению волны Е – типа, однако поскольку эта волна принципиально содержит и тангенциальную составляющую, в чистом виде он возбужден быть не может. Тангенциальная составляющая мала для центральных областей разряда и в случае малого размера диэлектрической области.

3. Аналитически рассчитанное распределение поля в разряде показало, что на низких частотах как индуктивный разряд имеет индуктивный импеданс, а разряд, поддерживаемый Е-волной, имеет резонанс, когда на длине разряда (по радиусу) укладывается несколько полуволен поверхностной волны. Для различных мод разряда резонанс наблюдается при разных плотностях плазмы. На высоких частотах резонансы наблюдаются как для Е-, так и для Н-волн. z -компоненты тока в антенне возбуждают только электрические моды. Азимутально симметричная ($m=0$) индуктивная мода возбуждается только азимутальным током.

4. Сравнение численных расчетов с аналитическими для азимутально симметричных мод показало их хорошее согласие.

Библиографический список

1. Lieberman M.A., Lichtenberg A.J. *Principles of Plasma Discharges and Material Processing*. N.-Y., Wiley, 2005.
2. Samukawa S., Hori M., Raul S. et al. // *J. phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. 253001.
3. Никольский В.В. *Вариационные методы для внутренних задач электродинамики*. М.: Наука, 1968.
4. Фелсен Л., Маркувитц Н. *Излучение и рассеяние волн. т. 1, т. 2*. М.: Мир, 1979.

Действие импульсного пучка электронов на ароматические хлорсодержащие соединения в слое адсорбента

The action of impulse beam of electrons on aromatic chlorine-containing compounds in a adsorbent layer

Филатов И.Е., Сурков Ю.С., Никифоров С.А.

Filatov I.E., Surkov Yu.S., Nikiforov S.A.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук

620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

E-mail: fil@iep.uran.ru

This paper presents the results of research on the action of high-energy electron beam on chlorophenols and PCBs in the adsorbent layer. Analysis of the transformation products is made with help of GC/MS method. The basic directions of the transformation of chlorophenols and polychlorinated biphenyls in a layer of adsorbent are: oxidation, dechlorination, and migration of chlorine atom.

Введение

Хлорсодержащие ароматические соединения благодаря своим уникальным свойствам широко используются в различных отраслях промышленности. Однако, как было показано в конце прошлого века, многие из них способны накапливаться в природных объектах и могут служить источником сверхтоксичных соединений – диоксинов [1]. С другой стороны, известно, что галогенсодержащие соединения отличаются малой стойкостью по отношению к ионизирующему излучению из-за высоких констант диссоциативного прилипания электрона к молекуле хлорсодержащего соединения [2]. Эта особенность делает актуальными исследования воздействия пучка электронов на ароматические хлорсодержащие соединения. Данные исследования полезны для поиска эффективных реагентов-перехватчиков с целью направления процессов в сторону образования конечных продуктов с заданными свойствами. Для интенсификации исследований необходим портативный ускоритель электронов и высоко избирательный метод анализа для фиксирования малейших изменений химического состава в процессе облучения исследуемых материалов высокоэнергетичным пучком электронов. На первом этапе нами были выбраны хорошо известные экотоксиканты: хлорфенолы и полихлорбифенилы (ПХБ). Первые из них производились в прошлом столетии как полупродукты для производства гербицидов. Последние – как изолирующие масла. Те и другие могут быть источниками

более опасных суперэкоотоксикантов – диоксинов. В настоящее время существует проблема разработки эффективного способа их утилизации. С другой стороны, исследование воздействия пучка электронов на экотоксиканты в слое адсорбента интересно с точки зрения изучения эволюции их в природе под влиянием ряда факторов: старения, фотолиза, радиолiza и т.п.

Экспериментальная установка

Экспериментальная установка схематически показана на Рис. 1. Основой установки является портативный ускоритель электронов РАДАН 1 [3]. Он формирует пучок электронов 2 со следующими параметрами: энергия электронов – 180 кэВ, ток пучка – 500 А, длительность импульса тока пучка – 3 нс, площадь выводного окна круглого сечения – 1 см². Частота повторения импульсов во время эксперимента устанавливалась на уровне 2 имп. / сек. Доза в исследуемых образцах, измеренная с помощью пленочного дозиметра, составляла 1.2 кГр за импульс. Исследуемые вещества и их смеси наносились в виде 1% спиртовых растворов на слой адсорбента - силикагеля 3 в виде круга диаметром 20 мм, сформированного на пластине для ТСХ. Толщина слоя адсорбента была 0.1 мм, толщина подложки из алюминия 4 – также 0.1 мм. В качестве связующего для силикагеля был крахмал (1% от массы силикагеля). Общий вес адсорбента в образце составлял около 15 мг, а количество нанесенных объектов – порядка 0.5÷1 мг. После нанесения спиртовых растворов

растворитель высушивался при температуре 40°C в течение 5 минут. Для уменьшения эффекта испарения образцы заворачивались в Al фольгу 5 толщиной 10 мкм. Один образец помещался на расстоянии 20 мм от выводного окна ускорителя, другой аналогичный образец использовался как контрольный. После проведения серии импульсов облучения образцы экстрагировались 1 мл ацетона и анализировались методом

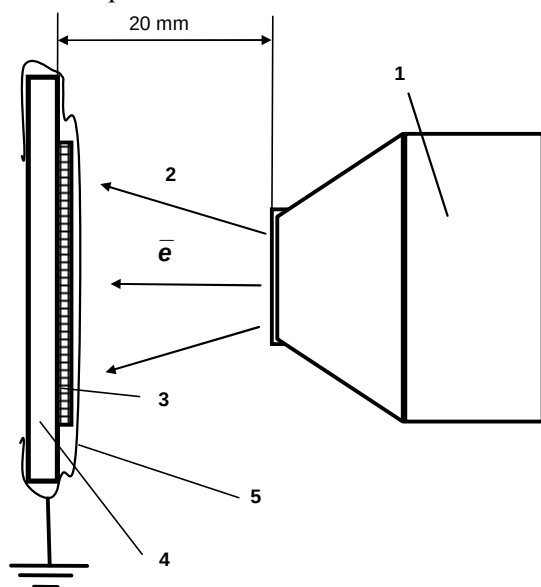


Рис.1. Принцип действия экспериментальной установки

GC / MS на хроматомакс-спектрометрическом комплексе Varian Saturn 2100T. Для анализа использовалась хроматографическая колонка VF 5ms внутренним диаметром 0.2 мм и толщиной фазы 0.25 мкм, длиной 30м. Параметры хроматографирования следующие: расход газа носителя (гелия) – 1 мл / мин; температуры инжектора, ловушки, коллектора и переходной линии – 280, 150, 35 и 170°C, соответственно. Температура колонки для анализа хлорфенолов программировалась: 100°C, выдержка 9 минут, увеличение температуры до 200°C со скоростью 20°C / мин. Для анализа РСВ: 100°C, выдержка 3 мин., повышение до 200°C со скоростью 10°C / мин, выдержка 18 мин и повышение до 280°C со скоростью нагрева 2°C / мин.

Действие пучка электронов на хлорфенолы в слое адсорбента

Согласно стандартной методике, описанной выше, на адсорбент (силикагель) наносилась смесь хлорфенолов в виде 1% спиртовых растворов следующего состава: 2-хлорфенол (0.5 мг), 2,4-дихлорфенол (0.6 мг) и 4-хлорфенол (0.5 мг). На Рис. 2 показано содержание хлорфенолов в слое силикагеля в зависимости от

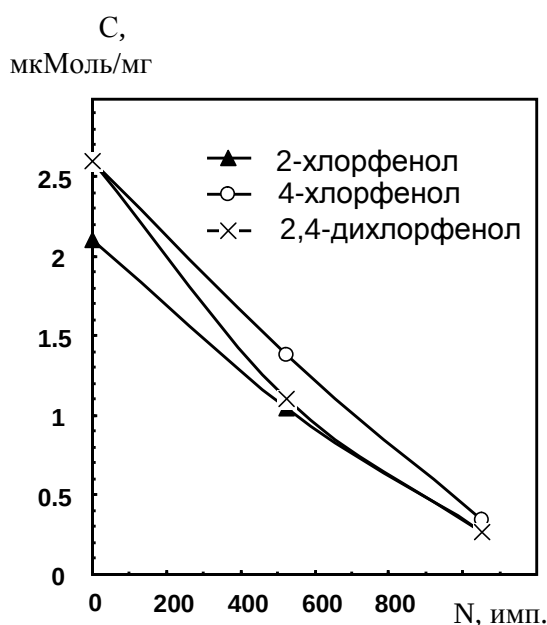


Рис. 2. Зависимость содержания хлорфенолов в слое силикагеля C , мкмоль / мг от количества импульсов облучения N .

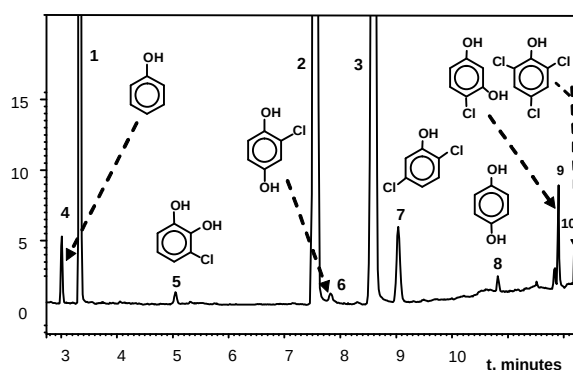
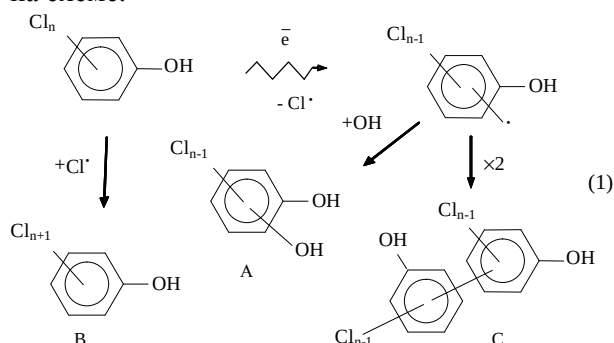


Рис.3. Хроматограмма смеси после 1150 импульсов облучения пучком электронов. Показаны пики исходных компонентов (1-3) и продуктов реакции.

количества импульсов облучения. Обращает на себя внимание линейная зависимость содержания исходных компонентов от поглощенной дозы. Такая зависимость, по-видимому, свидетельствует о том, что удаление хлорфенолов является основным каналом дезактивации активных частиц, генерируемых в адсорбенте под действием пучка электронов. Так как адсорбент (силикагель) находился в контакте с воздухом, часть активных частиц может быть активными формами кислорода. Для того чтобы определить конечные продукты превращения хлорфенолов, был проведен анализ концентрированного образца конечной смеси после 1150 импульсов облучения. На Рис. 3

приведена хроматограмма конечной смеси, на которой проявились дополнительные пики продуктов. Пикам 1 3 соответствуют исходные компоненты: 2-хлорфенол, 4-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол, соответственно. С помощью базы данных масс-спектров NIST [4] сделано наиболее вероятное отнесение хроматографического пика конкретной химической структуре. Основными продуктами являются бифенолы – продукты окисления фенолов. Кроме того, зафиксировано наличие трихлорфенола – продукта передислокации атома хлора вследствие равновесного процесса дехлорирования / хлорирования. Совокупность возможных превращений может быть показана на схеме:

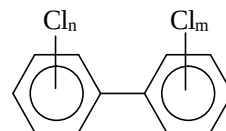


На схеме показаны продукты: А – окислительного дехлорирования, В- продукт миграции атома хлора и С- продукт сшивки. Это не полный список возможных превращений. Ранее показано [5], что по методике, близкой к описываемой здесь, фенол образует заметное количество продуктов сшивки - производного бифенила (вида С, показанного на схеме). Хлорфенолы аналогично дают продукты сшивки [6]. Однако принципиальное отличие

описываемой здесь методики – использование малого содержания исследуемого соединения в адсорбенте. Из-за этого бимолекулярные процессы сшивки молекул по направлению С не реализуются. Возможно также, что соединения С обладают пониженной летучестью и поэтому методом ГС не определяются. Очевидно, что при значении концентрации компонента в адсорбенте выше какого-то значения, он будет вести себя как сплошной слой, и адсорбент не будет оказывать значительного влияния на процессы взаимодействия пучка электронов на вещество. Исследование особенностей механизмов превращения хлорфенолов продолжаются.

Действие пучка электронов на технологическую смесь ПХБ СОВОЛ

СОВОЛ - технологическая смесь ПХБ, получаемая хлорированием бифенила, общей формулы:



где обычно соблюдается условие: $3 < n + m < 10$. Различным аспектам РСВ: экологии, анализу и химическим превращениям посвящен обзор [7]. Экспериментальная процедура исследования была следующей: 1% спиртовой раствор смеси РСВ СОВОЛ наносился на слой силикагеля аналогично стандартной процедуре. Общее содержание РСВ, нанесенных на

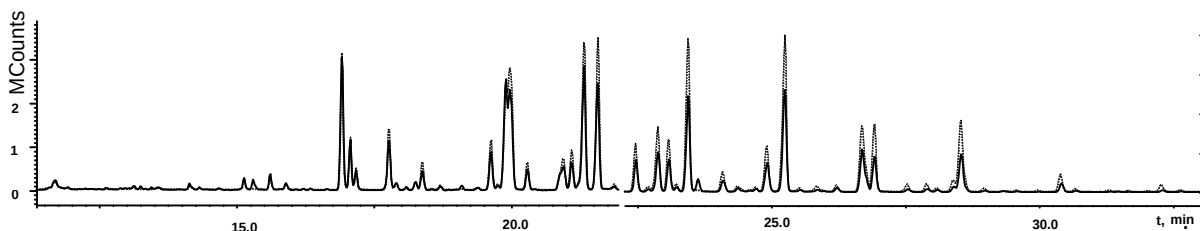


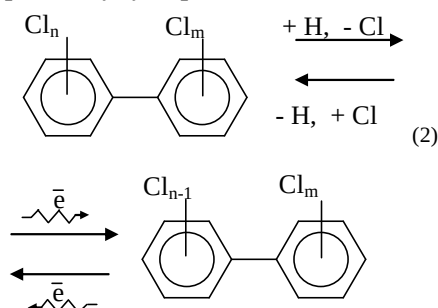
Рис. 5. Хроматограмма экстракта смеси СОВОЛ до облучения (точечная линия) и после облучения – сплошная линия. В исходную смесь добавлено 25% (вес.) дифенила. Количество импульсов облучения – 1150.

силикагель, составляло 1 мг. Хроматограмма смеси СОВОЛ, полученная с контрольного образца, показана на Рис. 4. Каждый из пиков хроматограммы был соотнесен конкретному соединению с помощью данных, приведенных в обзоре [7]. Компоненты с большим содержанием атомов хлора, имея более высокое время удерживания, расположены в правой части хроматограммы, с меньшим, соответственно - в

левой. После обработки 1150 импульсами облучения была получена аналогичная хроматограмма, с уменьшенной на 20-30%. площадью всех пиков. При этом отмечена слабая зависимость эффективности разложения компонента от содержания хлора в молекуле. Известно, что хлорированные соединения в процессе радиолиза дают активный хлор [2], поэтому использование компонентов,

перехватывающих активный хлор, должно в значительной степени влиять на эффективность конверсии хлорированных компонентов. Для перехвата хлора был добавлен бифенил – нехлорированный аналог РСВ. Изучение конечных хроматограмм показало, что в случае добавления бифенила наблюдается совсем другая картина: компоненты с высоким содержанием хлора удаляются более эффективно, концентрация компонентов с малым содержанием хлора, наоборот, увеличивается, а содержание компонентов со средним количеством хлора остается без изменений. В качестве примера на Рис. 5. показано изменение вида хроматограммы после воздействия 1150 импульсов облучения. Видно, что концентрация компонентов с повышенным содержанием хлора уменьшается, в то время как концентрация компонентов с пониженным содержанием хлора, наоборот, увеличивается. Некоторые компоненты со средним содержанием хлора не изменяют концентрацию. Следует отметить, что такое избирательное поведение компонентов РСВ в растворах при облучении пучком электронов отмечалось ранее другими исследователями [8, 9]. Нами впервые наблюдались подобные превращения в слое адсорбента. Основываясь на этих фактах можно сделать вывод, что радиолит РСВ в слое адсорбента под действием пучка электронов активизирует равновесные процессы, показанные на схеме:

При этом соединения-доноры протонов являются катализаторами этих процессов. А соединение – бифенил, кроме того, может быть и источником РСВ. Равновесие, показанное на схеме (2) объясняет высокую радиационную стойкость смесей РСВ с добавлением бифенила. Для того, чтобы направить процессы в сторону разрушения РСВ, следует добавлять вещества, перехватывающие активный хлор. Исследование влияния таких добавок является отдельным перспективным исследованием. Кроме того, адсорбент может оказывать активное влияние на ход процессов, поэтому исследования по влиянию вида адсорбента на превращения РСВ при воздействии высокоэнергетичного пучка электронов будут продолжены.



Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН - проект № 12 У 2 1027 и РФФИ – проект № 10-08-01085-а

Библиографический список

1. <http://www.ejnet.org/dioxin/>.
2. Пикаев А. К. Современная радиационная химия: Радиолит газов и жидкостей. М.: Наука, 1986.
3. Mesyats G.A., Shpak V.G., Yalandin M.I. and Shunailov S.A. // Radiat. Phys. Chem. **1995**. Vol. 46, No 4-6, P. 489.
4. NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/>.
5. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е., Шпак В.Г., Шунайлов С.А. // Химия высоких энергий. **1997**. Т. 31. N2. С. 86.
6. Новоселов Ю.Н., Филатов И.Е. // Труды 3 Межд. Симп. по теорет.прикл. плазмохимии. Плес. 16-21 сентября 2002. С.243.
7. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Забелина О.Н., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации. М.: КРАСАНД, Екатеринбург: УрО РАН, **2011**.
8. Múčka V., Silber R., Pospíšil M., čampa M., Bartoníček B. // Radiat. Phys. Chem. **2000**. Vol. 59. P. 399-404.
9. Chaychian M., Jones C., Poster D., Silverman J., Neta P., Huie R., Al-Sheikhly M. // Radiat. Phys. Chem. **2002**. Vol. 65. P. 473-478.

Использование стримерной короны для плазмохимической конверсии сероуглерода в воздухе

Application of strimer corona for plasma chemical conversion of carbon disulfide in air

Кузнецов Д.Л., Филатов И.Е., Уварин В.В., Сурков Ю.С., Никифоров С.А.,
Угодников Г.Г., Хохлов К.О.*

Kuznetsov D.L., Filatov I.E., Uvarin V.V., Surkov Yu.S., Nikiforov S.A., Ugodnikov G.G., Khokhlov K.O.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
E-mail: kdl@iep.uran.ru

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: kok@dpt.ustu.ru

The use of pulsed streamer corona discharge for plasma-chemical conversion of carbon disulfide in air is proposed. Quantitative characteristics of the efficiency of this method are presented. The comparison of this method with ones based on DC corona discharge and on pulsed electron beam and non-self-sustained discharge is discussed.

Введение

Сероуглерод CS_2 представляет собой токсичный компонент, содержащийся в газообразных выбросах производства целлофана, вискозы и других химических веществ. Исследования конверсии сероуглерода начались около 20 лет назад. Сообщения об использовании для этих целей низкотемпературной плазмы, формируемой электрофизическими методами, крайне немногочисленны. В середине 90-х гг. были начаты исследования конверсии сероуглерода в плазме, формируемой импульсными электронными пучками и несамостоятельными разрядами, инициируемыми пучками [1]. Выяснилось, что механизм конверсии и ее продукты зависят от параметров пучков и разрядов. Под действием сильнооточного наносекундного электронного пучка осуществляется цепной механизм конверсии сероуглерода с конечными продуктами в виде оксидов серы, азота и углерода. Под действием слаботочного микросекундного электронного пучка конверсия протекает по ионному каналу через образование кластеров и полимеризацию на них примеси в виде соединения $(-\text{CS}-)_n$ в жидком или твердом состоянии. В обоих случаях конверсия осуществляется с низкими удельными энергозатратами, которые в пересчете на одну молекулу существенно меньше, чем энергия диссоциации молекулы сероуглерода.

Однако, широкое применение электронных пучков в реальных очистных системах сдерживается тремя фактами: сложностью и дороговизной электронно-пучковых систем, недостаточной их надежностью (в связи с необходимостью вывода пучка из вакуума в атмосферу через тонкую фольгу), а также необходимостью создания биологической защиты от ионизирующего излучения. В связи с этим большее распространение получают электроразрядные методы, например использующие стримерную корону, так как подобные установки относительно дешевы, надежны, просты в эксплуатации и не требуют создания биологической защиты от ионизирующего излучения. Имеются сообщения об использовании коронного разряда при постоянном напряжении для конверсии сероуглерода [2].

Нами предложено использование импульсно-периодической стримерной короны наносекундной длительности для исследования процессов конверсии сероуглерода в воздухе.

Экспериментальная установка и методики

Для проведения экспериментов была создана установка, устройство и параметры которой представлены в [3]. Установка состоит из сменного блока, который присоединяется к лабораторному стенду. Сменный блок представляет собой цилиндрическую камеру, на

оси которой установлена никелевая проволока диаметром 0.24 мм, служащая катодом стримерного коронного разряда. Внутри камеры размещен полый цилиндр из нержавеющей стали диаметром 88 мм, который служит анодом разряда. Импульсы высокого напряжения поступают на катод с выхода высоковольтного генератора импульсов наносекундной длительности СМ-4Н. Импульсы напряжения и тока стримерной короны контролируются с помощью четырехканального цифрового запоминающего осциллографа Tektronix TDS5054 с полосой пропускания 500 МГц. Ток измеряется по сигналу с шунта.

Измерения абсолютных концентраций CS_2 и CO_2 проводились с помощью газового хроматографа "Цвет-500М" с колонкой, заполненной сорбентом "Силохром-120", и детектором по теплопроводности. В этой конфигурации хроматографа был также разработан способ измерения относительных концентраций диоксида серы SO_2 , сернистого карбонила COS и оксидов азота.

Диапазоны параметров стримерной короны в экспериментах были следующие: амплитуда напряжения 70-140 кВ, амплитуда тока 100-400 А, длительность импульса 10-30 нс, частота следования импульсов 1-10 Гц. Обработывались смеси на основе воздуха, содержащие от 50 до 10000 ppm CS_2 .

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов были получены зависимости изменения концентраций сероуглерода в смесях с воздухом атмосферного давления от количества импульсов облучения стримерной короной и от энерговклада в облучаемую смесь для широкого диапазона концентраций сероуглерода. Выяснилось, что основные продукты конверсии – это SO_2 , COS и CO_2 .

На рис. 1 представлены зависимости уменьшения концентрации сероуглерода и наработки диоксида серы и сернистого карбонила от числа импульсов облучения смеси 10000 ppm CS_2 и воздуха атмосферного давления стримерной короной.

Видно, что в диапазоне концентраций 10000 ppm - 4000 ppm концентрация CS_2 снижается почти линейно с ростом числа импульсов. Это соответствует нулевому порядку реакции по концентрации, что характерно для случаев избытка основного реагента. При концентрациях ниже 4000 ppm наблюдается снижение наклона кривой и переход зависимости в экспоненциальную форму.

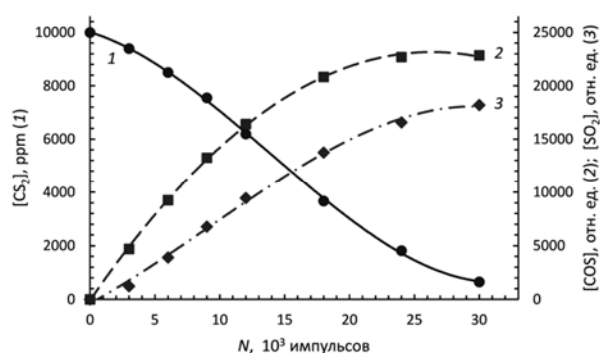


Рис.1. Зависимости концентрации сероуглерода $[\text{CS}_2]$ (1) и основных продуктов его конверсии (сернистого карбонила $[\text{COS}]$ (2) и диоксида серы $[\text{SO}_2]$ (3)) от количества импульсов облучения стримерной короной N . Начальный состав смеси: 10000 ppm CS_2 в воздухе атмосферного давления. Частота следования импульсов стримерной короны $F = 5$ Гц

Это соответствует первому порядку реакции по концентрации, характерному для случаев малых концентраций основного реагента. В течение первых 12000 импульсов наблюдается практически линейный рост концентраций SO_2 и COS , что соответствует линейному спаду концентрации CS_2 . Далее происходит замедление роста концентраций продуктов, а после 25000 импульсов происходит насыщение - концентрации практически перестают меняться. Поскольку под действием короны SO_2 и COS тоже разрушаются, насыщение говорит о том, что скорости наработки и разрушения этих продуктов сравниваются. В экспериментах с начальной концентрацией CS_2 10000 ppm после 30000 импульсов стримерной короны концентрация сероуглерода снижалась до 650 ppm, то есть на 93.5%. При этом удельные энергозатраты на конверсию составляли около 8 эВ/молекула.

Абсолютные концентрации продуктов SO_2 и COS в условиях нашего эксперимента не определялись, однако можно приблизительно оценить верхнюю границу этих концентраций. Поскольку из одной молекулы CS_2 могут образоваться либо две молекулы SO_2 , либо две молекулы COS , либо по одной молекуле SO_2 и COS , то и максимальные концентрации SO_2 и COS на рис. 1 не могут превышать в сумме 20000 ppm (2%). Так как на графике видно, что концентрации этих продуктов соизмеримы, то скорее всего, концентрация каждого из продуктов не превышает 10000 ppm (1%).

На рис. 2 представлены зависимости уменьшения концентрации сероуглерода и наработки диоксида серы и сернистого карбонила от числа импульсов облучения смеси

3000 ppm CS₂ и воздуха атмосферного давления стримерной короной.

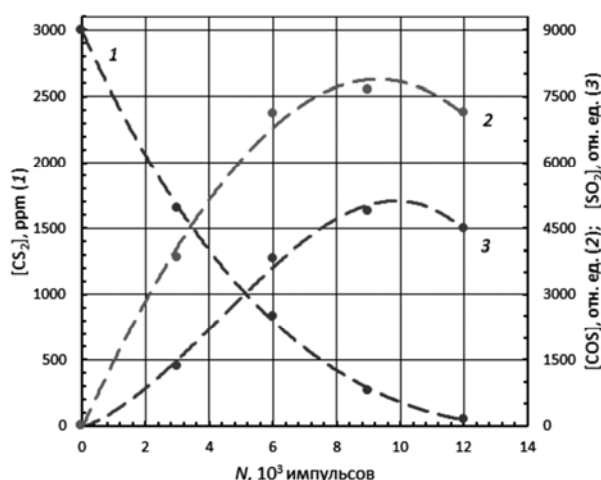


Рис.2. Зависимости концентрации сероуглерода [CS₂] (1) и основных продуктов его конверсии (сернистого карбонила [COS] (2) и диоксида серы [SO₂] (3)) от количества импульсов облучения стримерной короной *N*. Начальный состав смеси: 3000 ppm CS₂ в воздухе атмосферного давления. Частота следования импульсов стримерной короны *F* = 5 Гц

Видно, что во всем диапазоне концентраций 3000 ppm - 50 ppm концентрация CS₂ снижается экспоненциально с ростом числа импульсов. Это соответствует первому порядку реакции по концентрации. В течение первых 6000 импульсов наблюдается монотонный рост концентраций SO₂ и COS. Далее происходит замедление роста концентраций продуктов, а после 9000 импульсов начинается снижение концентраций продуктов. Поскольку после 10000 импульсов концентрация CS₂ становится близкой к нулю, наработка SO₂ и COS прекращается, а их разрушение под действием короны продолжается. Этим и объясняется снижение концентрации продуктов после 10000 импульсов. В экспериментах с начальной концентрацией CS₂ 3000 ppm после 12000 импульсов стримерной короны концентрация сероуглерода снижалась до 50 ppm, то есть на 98%. При этом удельные энергозатраты на конверсию составляли около 11 эВ/молекула.

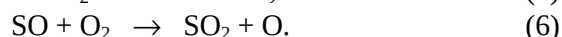
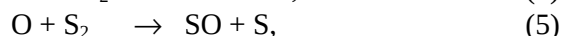
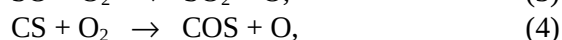
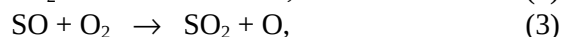
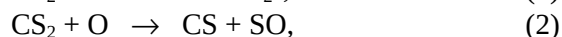
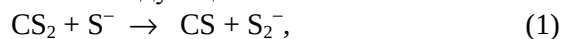
Проведя рассуждения, аналогичные приведенным при обсуждении рис. 1, можно предположить, что максимальные концентрации SO₂ и COS на рис. 2, скорее всего, не превышают 3000 ppm каждая.

Полученные величины удельных энергозатрат на конверсию оказались больше, чем в случае использования импульсных электронных пучков [1], но меньше, чем типичные значения удельных энергозатрат на

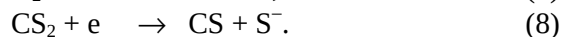
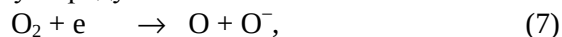
конверсию различных токсичных примесей при использовании электроразрядных методов (например, [2]).

Как было отмечено, основными продуктами конверсии, обнаруженными с помощью хроматографа, были диоксид серы SO₂ и сернистый карбонил (сероокись углерода) COS. Выяснилось также, что при высокой начальной концентрации CS₂ в процессе конверсии образуется небольшое количество углекислого газа CO₂ (менее 200 ppm). Оксиды азота среди продуктов конверсии не были обнаружены. В случае, если после разложения значительной части сероуглерода смесь продолжали облучать стримерной короной, происходило разрушение диоксида серы и сернистого карбонила. В этом случае зафиксированными конечными продуктами конверсии сероуглерода были серная кислота и углекислый газ. Серная кислота образуется при взаимодействии оксидов серы с водой, пары которой всегда присутствуют в воздухе.

На основе полученных результатов была осуществлена проверка и конкретизация имеющейся модели конверсии сероуглерода. При описании результатов экспериментов по конверсии сероуглерода под действием импульсных электронных пучков и несамостоятельных разрядов, инициируемых пучками, обсуждался механизм конверсии, аналогичный цепному механизму сгорания CS₂ в кислороде [1]. Основные реакции этого механизма следующие:

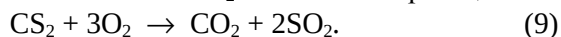


Подобный механизм окисления идет интенсивно при избытке атомарного кислорода, что характерно и для представленных здесь наших экспериментов. Инициирование процесса окисления CS₂, а также увеличение концентрации атомарного кислорода и ионов O⁻ и S⁻ происходят в реакциях диссоциативного прилипания электронов к кислороду и сероуглероду:



Итак, в реакциях (1) – (8) нарабатывается SO₂ и радикал CS. Причем в микросекундном режиме облучения в основном нарабатываются радикалы, а в наносекундном режиме (что соответствует и нашим условиям) - в основном идет образование SO₂. Кроме того, при

достаточном количестве кислорода (как и в представленных здесь наших экспериментах) полное окисление CS_2 описывается реакцией:



Согласно приведенной модели в сильноточном наносекундном режиме облучения основными продуктами конверсии CS_2 могут являться SO_2 , COS и CO_2 . А в зависимости от концентрации активных частиц в плазме этот механизм может реализовываться либо как цепной (с повторным участием образованных частиц в реакциях механизма), либо как нецепной. Отличие в основном должно заключаться не в наборе продуктов реакции, а в энергетической эффективности процесса конверсии.

По результатам наших экспериментов и оценок выяснилось, что механизм плазмохимических и химических реакций конверсии сероуглерода в целом одинаков для плазмы, создаваемой электронным пучком, несамостоятельным разрядом и стримерной короной. Основное отличие заключается в том, что в плазме, создаваемой сильноточным наносекундным пучком, достигаются более высокие концентрации заряженных, возбужденных частиц и радикалов, чем в плазме, создаваемой наносекундной стримерной короной. В результате в пучковой плазме возможно осуществление цепного механизма конверсии CS_2 с энергозатратами менее 1 эВ/молекула, а в разрядной плазме, при тех же реакциях и продуктах, цепной механизм не осуществляется, что приводит к увеличению энергозатрат на конверсию. При этом основные продукты, за небольшим исключением, получаются одинаковые. Этот вывод подтверждается также тем фактом, что при малых концентрациях сероуглерода наблюдается, как и в случае использования пучка, значительное увеличение удельных энергозатрат на конверсию.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют рассматривать импульсную стримерную корону как новый эффективный метод конверсии сероуглерода в воздухе. Эффективность предложенного метода оказалась несколько ниже, чем при использовании импульсных электронных пучков и несамостоятельных разрядов, инициируемых электронными пучками [1], но существенно выше, чем при использовании коронного разряда при постоянном напряжении [2]. Кроме того, преимуществами данного метода по сравнению с электронно-пучковым методом являются простота конструкции, низкая стоимость, высокая надежность и безопасность.

Работа выполняется в рамках проектов РФФИ № 12-08-00130-а и № 13-08-00975-а.

Библиографический список

1. Новосёлов Ю.Н., Суслов А.И., Кузнецов Д.Л. // *Журнал технической физики* **2003**. Т. 73. В. 6. С. 123
2. Yan X., Sun Y., Zhu T., Fan X., // *Journal of Hazardous Materials* **2013**. Vol. 261, p. 669
3. Kuznetsov D.L., Filatov I.E., Surkov Yu.S., // *Известия высших учебных заведений. Физика* **2012**. Т. 55. № 10/3. С. 236

Экспериментальные исследования двухкамерного электродугового плазмотрона линейной схемы и выбор его оптимальных технологических параметров

*Experimental study of two-camera electric arc plasmatron of linear scheme and choice of
its optimal technological parameters*

Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е.^{*}, Устименко А.Б.^{**}, Шевченко В.Н.,
Умбеткалиев К.А.

Lukyachshenko V.G., Messerle V.E., Ustimenko A.B., Shevchenko V.N., Umbetkaliev K.A.

Институт проблем горения, 050012 Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

^{*} Институт Теплофизики СО РАН, 630070, Новосибирск, ул. академика Лаврентьева, 1

*^{**} Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
050040 Алматы, ул. аль-Фараби, 71, E-mail: ust@physics.kz*

This paper presents the results of experimental studies dual-chamber DC arc plasma torch of linear circuit in bench and industrial conditions. This arc plasma torch is designed for plasma ignition of pulverized coal flame, its stabilization and fuel oil free start up boilers of thermal power plants. Power of the plasma torch according to the process parameters can vary from 80 to 230 kW. The plasma torch is characterized by stable high power air plasma torch. The measured current-voltage characteristics of the plasma torch allowed determining the area of sustainable arc 350 - 475 A. The parameters of the plasma torch at its rated capacity of 200 kW and a plasma gas flow of 1000 l/min are achieved at currents less than 450 A. Application of the azimuthal and axial scanning cathode spot plasma torch was applied. It can increase the life of the cathode up to 200 hours at a resource of the massive anode more than 500 hours.

Введение

Плазменно-топливные системы (ПТС) созданы для осуществления безмазутной растопки котлов, подхвата и стабилизации горения пылеугольного факела [1, 2]. ПТС представляет собой модифицированную пылеугольную горелку с установленным на ней электродуговым плазмотроном, являющимся основным элементом ПТС. Разработан электродуговой плазмотрон линейной схемы VORTEX-200 номинальной мощностью 200 кВт. Мощность плазмотрона в зависимости от технологических параметров может варьироваться от 80 до 230 кВт. Плазмотрон характеризуется стабильными мощным воздушным плазменным факелом. Испытания показали высокую надежность плазмотрона VORTEX-200 и возможность его эксплуатации в сложных условиях ТЭС (повышенные запыленность и влажность, высокие температуры вблизи котлов).

Технологические характеристики плазмотрона

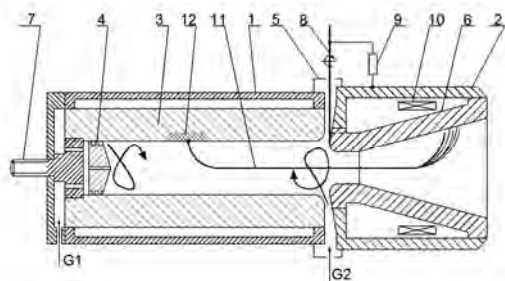
Экспериментальные исследования работы плазмотрона и выбор его оптимальных технологических параметров проводились как на

экспериментальном стенде, так и на пылеугольных горелках в условиях безмазутной растопки котлов БКЗ-420 и БКЗ-160 Алматинских ТЭЦ-2 и ТЭЦ-3 [3].

Плазмотрон линейной схемы (рис. 1) содержит два водоохлаждаемых корпуса, изолированных друг от друга, в одном из которых установлен полый цилиндрический электрод - катод, с обоих торцов которого расположены завихрители плазмообразующего газа, а в другом установлен выходной электрод – анод-диффузор, имеющий канал с цилиндрическим участком в начале и выходное сопло в виде диффузора в конце. Плазмотрон работает следующим образом. В катодный и анодный узлы подается охлаждающая вода, а через завихрители подается плазмообразующий газ - воздух. На клемму плазмотрона – катода и клемму на корпусе анода подается напряжение постоянного тока от регулируемого источника электропитания. При этом на клемму катода - отрицательный потенциал, а на клемму корпуса анода – положительный. Затем с помощью иглы поджига, соприкоснувшейся одним концом с анодом и соединенной через токоограничивающее сопротивление с клеммой того же анода, приводимой в колебательное движение реле и

возвратной пружиной, в дуговой промежутке между анодом и катодом возникает искра и образуется электрическая дуга, которая под действием вихревого потока плазмообразующего газа, подаваемого через завихритель, выносится в полость, образованную катодом и анодом.

Поток газа от завихрителя, расположенного между анодом и катодом, разделяется на два вихревых потока: часть поднимается по катоду, а вторая часть выходит в анод-диффузор с оптимальным углом раскрытия в диапазоне $26 - 30^\circ$. Катодный участок дуги вместе с опорным катодным пятном под действием вихревых потоков подвергается азимутальному сканированию и вращается внутри катода в плоскости, перпендикулярной оси плазмотрона, в которой встречаются пристеночные потоки от обоих завихрителей, при этом выработка внутренней части катода происходит в виде узкого кольца.



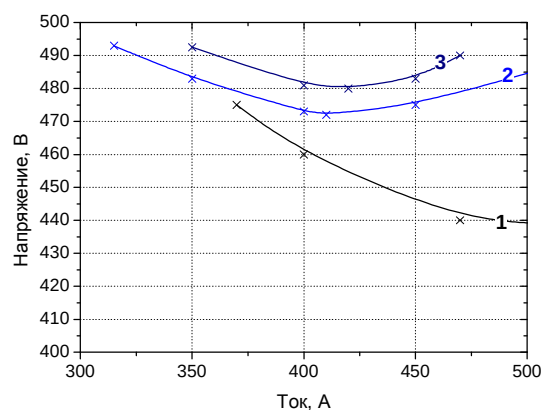
1 - Корпус катода, 2 - корпус анода, 3 - катод, 4 - катодный завихритель плазмообразующего газа, 5 - промежуточный завихритель плазмообразующего газа, 6 - анод-диффузор, 7 - шпилька токоподвода, 8 - игла поджига, 9 - токоограничивающее сопротивление, 10 - электромагнитная катушка, 11 - электрическая дуга, 12 - кольцо выработки внутренней части катода.

Рис. 1. Схема двухкамерного плазмотрона.

Как показали термодинамические и кинетические расчёты процесса воспламенения в плазменно-топливных системах (ПТС), устанавливаемых в рабочие горелки пылеугольного котла БКЗ-420, при мощности плазмотрона до 200 кВт среднемассовая температура воздушно-плазменного факела, генерируемого плазмотроном, не превышает 4000 К. Это соответствует расходу воздуха через плазмотрон 1000 л/мин ($60 \text{ м}^3/\text{ч}$). Суммарное сечение сопел завихрителя катода (G_1) и завихрителя анода (G_2) было определено экспериментальным путем из расчета номинального расхода воздуха через плазмотрон при давлении воздуха на входе, не превышающем 2 атм.

Одним из основных технологических параметров плазмотронов являются их

вольтамперные характеристики (ВАХ), характеризующие устойчивость горения электродугового разряда в плазмотроне. На рис. 2 приведены ВАХ плазмотрона с различными рабочими параметрами. Кривая 1 характеризует ВАХ плазмотрона с сечением сопел закруточного кольца, равным $39,26 \text{ мм}^2$, суммарным расходом воздуха через плазмотрон 875 л/мин и диаметром пережима анода (диаметр его внутренней цилиндрической части), равным 27 мм. Из рисунка видно, что ВАХ в исследованном диапазоне слабопадающая. При повышении тока на 100 А напряжение падает примерно на 20 В. Для обеспечения устойчивого горения дуги, в таких случаях, в цепь электропитания плазмотрона устанавливают балластное сопротивление с возрастающей ВАХ. ВАХ 2 и 3 соответствуют плазмотронам с сечением сопел кольца закрутки $64,3 \text{ мм}^2$ и суммарному расходу воздуха через плазмотрон 1000 л/мин при разных диаметрах пережима анода (27 и 24 мм соответственно). Из рисунка видно, что ВАХ плазмотронов 2 и 3 до токов 420 А слабопадающие, а при дальнейшем увеличении тока начинают возрастать. Таким образом, в диапазоне токов 350 – 475 А плазмотроны работают наиболее устойчиво. Кривая 3 на рисунке лежит выше кривой 2, что объясняется повышением напряжения при большем обжатии дуги плазмообразующим газом - воздухом, так как в режиме 3 пережим внутренней цилиндрической части анода был меньше, чем в режиме 2 и составлял 24 мм против 27 мм.

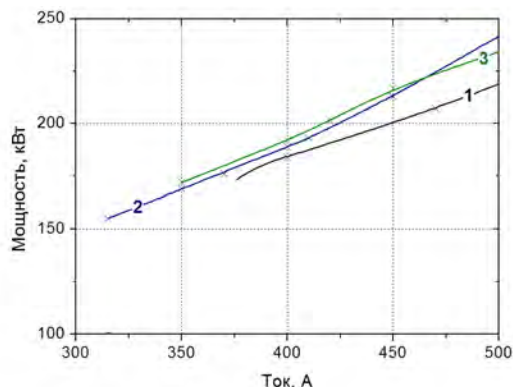


1 – Сечение сопел кольца закрутки $S=39,26 \text{ мм}^2$, диаметр пережима анода $d=27 \text{ мм}$, суммарный расход воздуха через плазмотрон $G_B=875 \text{ л/мин}$; 2 – $S=64,32 \text{ мм}^2$, $d=27 \text{ мм}$, $G_B=1000 \text{ л/мин}$; 3 – $S=64,32 \text{ мм}^2$, $d=24 \text{ мм}$, $G_B=1000 \text{ л/мин}$.

Рис. 2. ВАХ плазмотрона.

На рис. 3 приведены характеристики роста мощности плазмотронов от тока дуги, соответствующие их ВАХ (рис. 2). Из рисунка видно, что для всех трёх случаев с увеличением

тока растёт и мощность, выделяемая в плазмотроне, но для режимов 2 и 3 мощность растёт быстрее за счёт большего напряжения. Эрозия медных электродов определяется током дуги и с его ростом резко увеличивается. Поэтому экономически выгодно при равной мощности поднимать напряжение и уменьшать ток.



1 – $S=39,26 \text{ мм}^2$, $d=27 \text{ мм}$, $G_b=875 \text{ л/мин}$;

2 – $S=64,32 \text{ мм}^2$, $d=27 \text{ мм}$, $G_b=1000 \text{ л/мин}$;

3 – $S=64,32 \text{ мм}^2$, $d=24 \text{ мм}$, $G_b=1000 \text{ л/мин}$.

Рис. 3. Характеристики роста мощности плазмотронов от тока дуги, соответствующие их вольтамперным характеристикам.

Сканирование катодного пятна дуги на внутренней поверхности катода

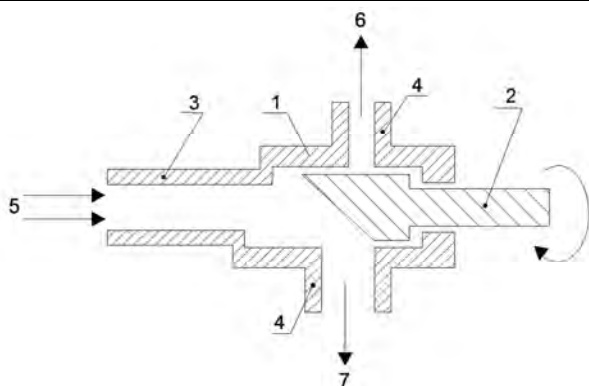
Поток газа от завихрителя, расположенного между водоохлаждаемыми анодом и катодом, разделяется на два вихревых потока: часть поднимается по катоду, а вторая часть выходит в анод. Катодный участок дуги вместе с опорным катодным пятном под действием вихревых потоков подвергается азимутальному сканированию и вращается внутри катода в плоскости, перпендикулярной оси плазмотрона, в которой встречаются пристеночные потоки от обоих завихрителей, при этом внутренняя часть катода вырабатывается в виде узкого кольца. По оценке при такой выработке ресурс работы катода может составить 60 – 70 часов.

Эрозия электрода определяется массой выработанного (эродированного) материала электрода. Ресурс работы электрода зависит, в свою очередь, от распределения уноса материала электрода с его поверхности в результате эрозии. Известно, что чем больше подвергнутая эрозии поверхность электрода, тем выше ресурс его работы при одинаковых значениях тока [4]. Для повышения ресурса катода ширину зоны выработки его поверхности можно значительно увеличить путём осевого сканирования приэлектродного участка дуги изменением газодинамических параметров, в дополнение к азимутальному перемещению за счет крутки потока плазмообразующего газа.

Газодинамическое сканирование достигается изменением отношения G_2/G_1 – расходов воздуха через завихрители плазмотрона, с помощью внешнего устройства, соединенного с ними патрубками, по синусоидальному закону с частотой от нескольких сотых долей до единиц Гц и амплитудой 10-20 % от средних значений G_1 и G_2 . При этом по указанному режиму изменяется один из расходов G_1 и G_2 , либо изменяются и G_1 и G_2 в противофазе. Как показали эксперименты, зона выработки внутренней поверхности катода вдоль оси плазмотрона, а, следовательно, и ресурс электрода могут быть увеличены в несколько раз. Было определено, что изменение отношения G_2/G_1 , взятого за базовое (а), 15 % (б), 20 % (в) и 25 % (г) ведет к увеличению расстояния от следа катодного пятна до выходного торца катода соответственно на 60 % (б), 85 % (в) и 100 % (г). При этом кольцевой след привязки катодного пятна сдвигается с 22 мм (режим а) на 45 мм (режим г). Учитывая, что кольцевой след эрозии на поверхности катода составляет по ширине 8-12 мм, циклическое изменение отношения G_2/G_1 на 25 % приведет к увеличению ширины кольца привязки дуги примерно в 3 раза.

Для реализации режима непрерывного сканирования катодного пятна вдоль оси плазмотрона было изготовлено устройство сканирования (УС) катодной привязки дуги. Принцип сканирования катодной привязки дуги основан на изменении анодного и катодного потоков плазмообразующего газа через плазмотрон. Изменение плазмообразующих потоков в данном устройстве происходит за счет изменения проходного сечения каналов подачи плазмообразующего газа. Поскольку суммарный поток газа (анодного и катодного) должен оставаться постоянным, то приращение потоков по анодному и катодному каналам подачи газа должно происходить в противофазе (сдвинуты друг относительно друга на 180°).

В основу УС положен принцип изменения проходного сечения газовой цепи подачи к плазмотрону плазмообразующего газа путем вращения заслонки определенной конфигурации. Принцип работы УС поясняет рис. 4. В цилиндрическом корпусе (1) находится вращающийся вал (2) со скосом специальной формы, который при вращении перекрывает отверстия выходных штуцеров (4). Через входной штуцер (3) плазмообразующий газ подается в УС. Для одновременного обеспечения газом анодной и катодной ветвей в устройстве устанавливается два выходных штуцера (4) под углом, необходимым для получения сдвига фазы изменения газовых потоков ($90-180^\circ$).

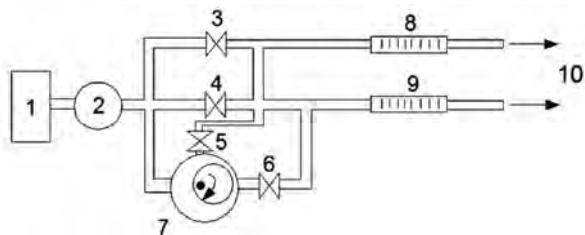


1 – корпус, 2 – вал, 3 – входной штуцер, 4 – выходные штуцера, 5 – плазмообразующий газ, 6 – плазмообразующий газ к катоду, 7 – плазмообразующий газ к аноду.

Рис. 4. Схема устройства сканирования.

Экспериментально подобранный период изменения давления составляет 30 с при изменении давления в пределах 0,6 – 1,5 атм. для анода и 0,6 - 1,3 атм. для катода.

УС было изготовлено из бронзы для уменьшения трения вращающихся деталей. Размер и форма скоса вала определяют плавность приращения воздушного потока и отсутствие ступенчатости при переходе от максимальных к минимальным значениям его расходов. Вращение вала обеспечивается электроприводом. В УС использовался электродвигатель РД с дополнительным червячным редуктором, обороты выходного вала которого обеспечили вращение вала УС со скоростью 1 об/мин. Схема включения УС в цепи управления плазмотроном показана на рис. 5.



1 – компрессор, 2 – воздушный редуктор, 3, 4, 5, 6 – регулирующие вентили, 7 – сканирующее устройство, 8, 9 – ротаметры анода и катода, 10 – плазмообразующий воздух к плазмотрону.

Рис. 5. Схема включения устройства сканирования в цепи управления плазмотроном.

УС работает следующим образом. Плазмообразующий газ (воздух) поступает от компрессора 1 при давлении 6 атм. с номинальным расходом 1500 л/мин через редуктор давления 2 и вентили 3 и 4 на ротаметры расхода воздуха в анодном и катодном каналах 8, 9. Вентили 3 и 4 регулируют расход воздуха на аноде и катоде при пусковом режиме (0,6 атм.). На эти же ротаметры в

противофазе подается дополнительный воздух от УС. УС обеспечивает плавное нарастание расхода воздуха от пускового режима до рабочего режима (1,5 атм.) и обратно по анодному и катодному каналам в противофазе. Таким образом, УС выполняет функцию приращения давления от пускового значения (0,6 атм.) до рабочего (1,5 атм.) с последующим снижением давления. После чего цикл повторяется.

При испытании УС с плазмотроном “VORTEX-200” были получены следующие характеристики УС: изменение давления в цепи анода: 0,6 - 1,5 атм.; изменение давления в цепи катода: 0,6 - 1,4 атм.; изменение расхода воздуха в цепи анода: 570 - 660 л/мин; изменение расхода воздуха в цепи катода: 350 - 500 л/мин; время нарастания газового потока: 13 с; время уменьшения газового потока: 14 с; время стабильно максимального давления на катоде: 2 с; время стабильно минимального давления на катоде: 1 с; габаритные размеры (включая электропривод) – 230 мм х 100 мм х 80 мм; вес УС с электроприводом – 2,5 кг.

Использование СУ позволяет увеличить поверхность эрозии катода, что приводит к повышению ресурса работы электродов плазмотрона. Сканирование привязки катодного пятна приводит к трехкратному увеличению поверхности эрозии медного электрода, что соответствует повышению ресурса работы катода до 200 часов. Ресурс работы массивного водоохлаждаемого анода составляет более 500 часов.

Библиографический список

1. Messerle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A. Plasma preparation of coal to combustion in power boilers // *Fuel Processing Technology*, **2013**. V. 107. 93–98.
2. Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma technologies for fuel conversion // *High Temperature Material Processes*. **2012**. V.16 (2). P. 97–107.
3. Мессерле В.Е., Карпенко Е.И., Устименко А.Б., Тютеебаев С.С., Карпенко Ю.Е., Еремина Т.В. Моделирование и испытания плазменно-топливных систем на котле БКЗ-420 Алматинской ТЭЦ-2 // *ВЕСТНИК Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, Научный журнал*. **2012**. № 2 (37). С. 21-27.
4. Перегудов В.С., Урюков Б.А. Область устойчивой работы плазмотрона большой длины // *Изв. СО АН СССР. - Сер. техн. наук*. **1980**. Вып. 1. № 3. С. 71 - 73.

Реактор на основе диэлектрического барьерного разряда для проведения плазмохимических реакций

Reactor based on DBD for plasma chemical reaction carrying out

Маланичев В. Е., Малашин М. В., Мошкунев С. И., Хомич В. Ю.

Malanichev V. E., Malashin M. V., Moshkunov S. I., Homich V. Yu.

*Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук,
191186, Санкт-Петербург, Дворцовая наб. д.18
E-mail: mve.191@gmail.com*

Plasma chemical reactor (PCR) was developed to study chemical reactions in the plasma dielectric barrier discharge. High-voltage rectangular pulses were supplied with nanosecond rise time to the reactor. A number of experiments were carried out and parameters of discharge were determined. Also energy spectrum of electrons, plasma parameters and energy characteristics of the reactor were evaluated. Homogeneous volume discharge was obtained.

Введение

Проведение химических реакций в плазме барьерного разряда (низкотемпературной неравновесной плазме) особенно перспективно в следующих случаях [1]:

- в области получения чистых и высокочистых, например полупроводниковых, материалов;
- высокий выход продуктов реакции достигается в существенно неравновесных условиях.

Так же, в настоящее время, данная технология активно развивается в области обработки углеводородов.

Большинство представляющих практический интерес плазмохимических процессов, с технологической точки зрения, одностадийно, процессы хорошо моделируются, оптимизируются и управляются. Управление низкотемпературной плазмой может быть осуществлено газо- и электродинамическими методами, применение которых позволяет уменьшить требование к конструкционным материалам генератора плазмы и реактора.

Важным достоинством плазмохимических процессов является общность их технологической организации. Аппарат для осуществления плазмохимического процесса состоит обычно из генератора низкотемпературной плазмы (плазмотрона), реактора и закалочного устройства. В некоторых случаях плазмотрон и реактор совмещены [1].

Экспериментальная установка

Для исследования плазмохимических реакций в плазме барьерного разряда (БР) был

разработан плазмохимический реактор (ПХР), представленный на рисунках 1 и 2.

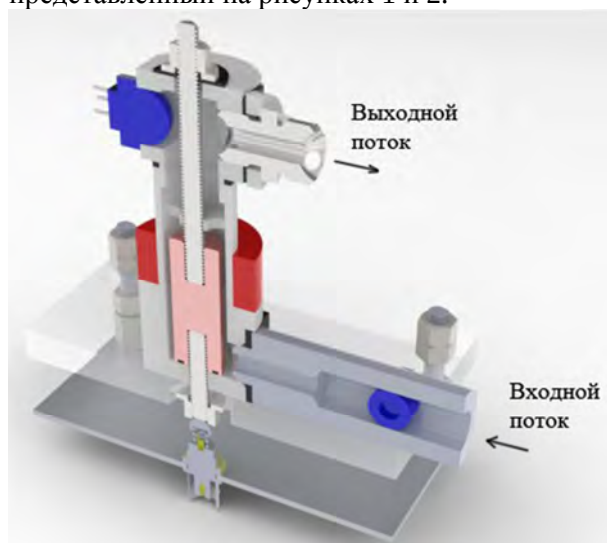


Рисунок 1 – Плазмохимический реактор

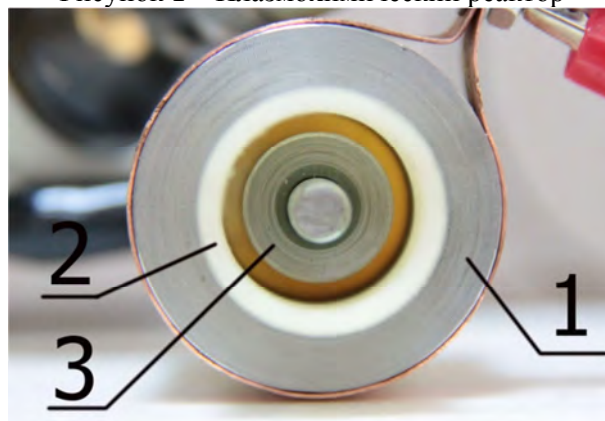


Рисунок 2 – Плазмохимический реактор.
1 – внешний электрод; 2 – диэлектрик (капролон); 3 – внутренний электрод;

Ширина кольцевого зазора между диэлектриком и внутренним электродом составляет 2 мм. Толщина диэлектрика 2 мм. Диаметр внутреннего электрода 15 мм. Эффективный объем реактора (объем где происходит воздействие плазмы с исходным сырьем) 1,6 см².

Питание реактора осуществляется посредством генератора высоковольтных прямоугольных импульсов с наносекундным фронтом нарастания (рисунок 3) [2-4].

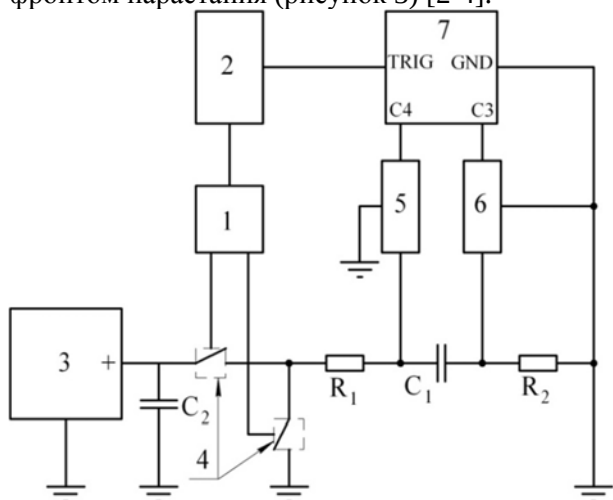


Рисунок 3 – Электрическая схема зажигания и диагностики барьерного разряда.

- 1 – генератор импульсов управления ключами;
- 2 – генератор тактирующих импульсов;
- 3 – источник постоянного напряжения (0-16 кВ);
- 4 – высоковольтные ключи;
- 5 – высоковольтный пробник напряжения;
- 6 – аттенюатор;
- 7 – осциллограф;
- C_1 – разрядный промежуток;
- C_2 – накопительная емкость;
- R_1 – малоиндуктивный высоковольтный токоограничивающий резистор;
- R_2 – резистор для регистрации тока.

Результаты и их обсуждение

Ниже представлена типичная осциллограмма напряжения и тока для барьерного разряда в воздухе (рисунок 4) и при добавлении паров воды (рисунок 5) происходящего при нарастании прикладываемого напряжения:

U_{Ic} – сигнал, соответствующий протеканию тока при зарядке емкости реактора;

U_{Ip} – сигнал, соответствующий протеканию тока при газовом разряде;

t_c – время заряда емкости;

t_d – время разряда.

На рисунке 6 представлена фотография барьерного разряда в плазмохимическом реакторе.

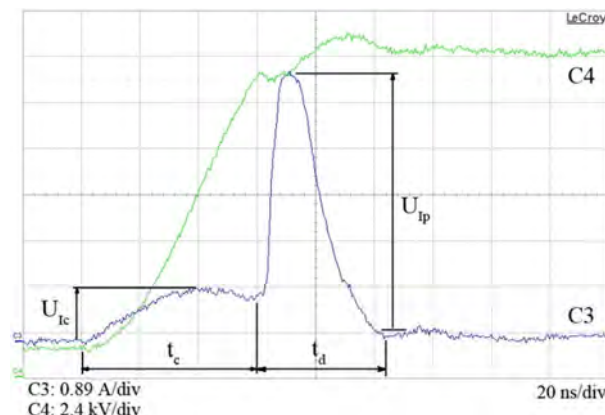


Рисунок 4 – Осциллограмма зарядного и разрядного процесса при нарастании напряжения в воздухе.

C3 – Сигнал с датчика тока; C4 – Сигнал высоковольтного пробника напряжения;
 $U_{me} = 16$ кВ; $f = 300$ Гц;

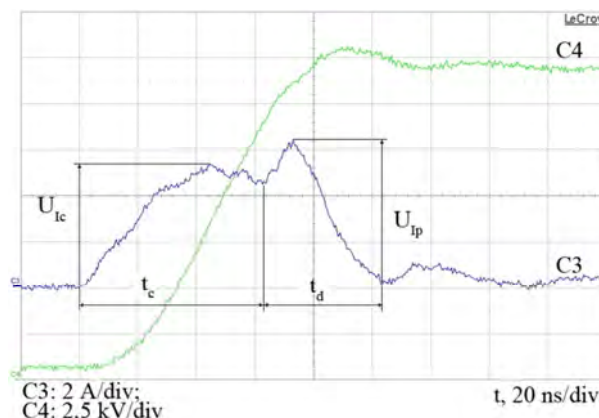


Рисунок 5 – Осциллограмма зарядного и разрядного процесса при нарастании напряжения в парах воды.

C3 – Сигнал с датчика тока; C4 – Сигнал высоковольтного щупа напряжения;
 $U_{me} = 16$ кВ; $f = 300$ Гц;

Для эффективного проведения различных реакций в неравновесной плазме необходимо, чтобы бы частицы участвующие в соответствующей реакции обладали определенной энергией (диапазон зависит от вида реакции). В неравновесной плазме наиболее простым методом управления реакцией является изменение энергетического спектра электронов, зависящего от напряженности электрического поля в разрядном промежутке.

Оценку функции распределения электронов по энергиям для данного ПХР проведем, приняв напряженность электрического поля постоянной. Такое допущение уместно, т. к. при заданных

размерах цилиндрической конфигурации значение напряженности электрического поля в зазоре меняется не сильно.

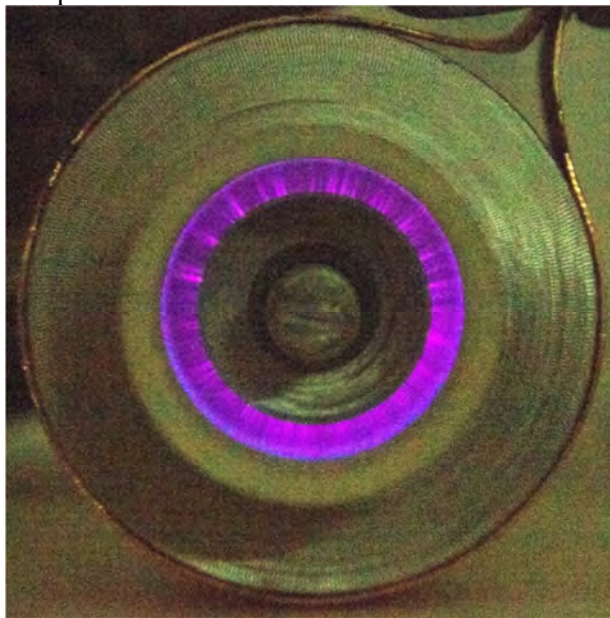


Рисунок 6 – Фотография БР (Выдержка 0,5 с;
Частота импульсов питающего
напряжения – 30 Гц)

Для случая однородного электрического поля, в приближении постоянной средней длины свободного пробега электрона для расчета распределения электронов в разряде по энергиям допустимо использовать функцию распределения Дрюйвестейна. [5]. Функция распределения имеет следующий вид [6]:

$$f_D = \frac{0,5648 \cdot n_e}{(k \cdot T_e)^{3/2}} \cdot \sqrt{E_e} \cdot \exp\left(-\frac{0,243}{(k \cdot T_e)^2} \cdot E_e^2\right);$$

здесь:

$n_e - 1/\text{м}^3$, концентрация электронов.
 $kT_e - \text{эВ}$, средняя энергия электронов.
 $kT_e = E \cdot \lambda$;

Тогда распределение имеет вид:

$$f_D = \frac{0,5648 \cdot n_e}{(E \cdot \lambda)^{3/2}} \cdot \sqrt{E_e} \cdot \exp\left(-\frac{0,243}{(E \cdot \lambda)^2} \cdot E_e^2\right);$$

На рисунке 7 приведено графическое отображение функции распределения для напряженностей $E = 1, 2, 3... 15 \text{ кВ/мм}$.

Таким образом, в зависимости от необходимого диапазона энергий электронов, подбирается напряженность электрического поля в разрядном промежутке.

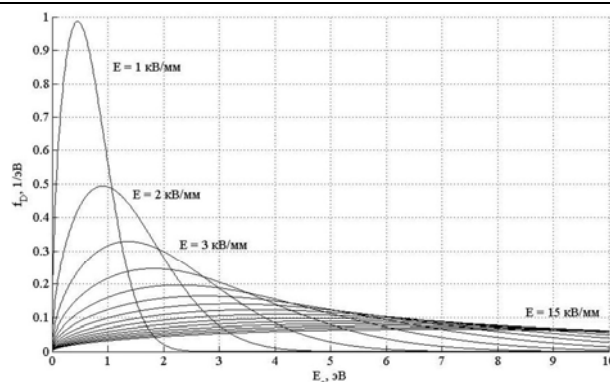


Рисунок 7 – Функция распределения электронов по энергиям при соответствующей напряженности поля в зазоре

Библиографический список

1. Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель «Теоретическая и прикладная плазмохимия» // М., «Наука», 1975, стр. 1-304.
2. М.В. Малашин, С.И. Мошкунов, В.Ю. Хомич «Разработка, создание и исследование лазера на парах меди с системой накачки на основе твердотельной элементной базы» // Препринт ИЭЭ РАН.- М., 2009. – 29 с.
3. М. В. Малашин «Разработка, создание и исследование систем накачки лазеров на парах меди и эксимерного AgF на основе высоковольтного составного транзисторного коммутатора» // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ин-т электрофизики и электроэнергетики РАН. 2010 Москва
4. М.В. Малашин, С.И. Мошкунов, В.Ю. Хомич, Е.А. Шершунова, В.А. Ямщиков «О возможности получения объемного диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении» // Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 5 с. 48-53
5. Ю. П. Райзер «Физика газового разряда» Научное издание – 3-е изд. перераб. и доп. // Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2009. – 736 с.
6. N. J. Behlman «Electron energy distribution measurements in the plume region of a low current hollow cathode» // A Thesis Submitted to the Faculty of the Worcester polytechnic institute.

Термическая переработка медико-биологических отходов в плазменной камерной печи

Thermal retreatment of medical-biological wastes in a plasma-chamber furnace

Мессерле В.Е., Моссе А.Л. *, Устименко А.Б. **

Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B.

Институт проблем горения, 050012 Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

Институт Теплофизики СО РАН, 630070, Новосибирск, ул. академика Лаврентьева, 1

**Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси,*

220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 15, E-mail: mosse@itmo.by

***Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики*

050040 Алматы, ул. аль-Фараби, 71, E-mail: ust@physics.kz

To implement the plasma technology of bio-medical waste neutralization and processing plasma-chamber furnace was developed. It is intended for heating and thermal processing of lump or packaged into packages of organic and inorganic materials. To determine the optimum operating parameters its numerical and experimental studies have been conducted on the example of the processing of bone.

Введение

Одной из наиболее серьезных современных экологических проблем является загрязнение окружающей среды медико-биологическими отходами (МБО), которые в большинстве случаев обладают такими нежелательными свойствами, как токсичность, канцерогенность, мутагенность, пожароопасность. В настоящее время в индустриально развитых странах введены жесткие нормы и условия по обезвреживанию таких отходов. Санитарно-гигиенические исследования типичных твердых медико-биологических отходов, выполненные в Белоруссии, Казахстане, России и других странах, показывают, что их опасность для окружающей среды значительно выше, чем у большинства химических отходов. Так, например, в случае медицинских отходов, содержащих цитостатические препараты, вирусы, антибиотики, их опасность сравнима с опасностью загрязнения радиоактивными отходами высокого и среднего уровня активности.

Для переработки токсичных МБО требуется применение максимально универсальных методов, гарантирующих дезинфекцию и обезвреживание любых их компонентов. Такой технологией является плазменная технология обезвреживания и переработки МБО. Для осуществления этой технологии разработана плазменная камерная печь. Она предназначена для нагрева и термической переработки, кусковых или упакованных в пакеты

органических и неорганических материалов, а также для переработки и уничтожения различных видов отходов, в том числе и МБО [1].

Для определения оптимальных рабочих параметров были проведены ее численные и экспериментальные исследования на примере переработки костной ткани. Исследуемая костная ткань (кость взрослого животного) имеет следующий химический состав (масс.%): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – 70, С – 14, О – 9, N – 4, H – 2, S – 1.

Термодинамический анализ

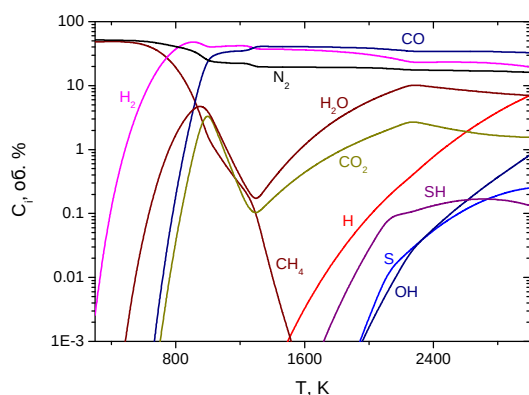
Для выполнения термодинамических расчетов использовался программный комплекс TERRA [2]. Расчеты проводились в интервале температур 300 - 3000 К и давлении от 0.1 МПа для следующих составов исходной технологической смеси:

- 1) 10 кг МБО + 1.5 кг воздуха;
- 2) 10 кг МБО + 3 кг воздуха;
- 3) 10 кг МБО + 5 кг воздуха;
- 4) 10 кг МБО + 1 кг воздуха + 0.5 кг водяного пара.

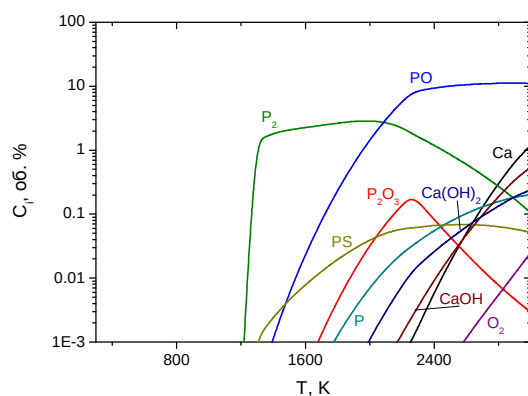
Варианты 1 - 3 моделируют сухую костную ткань, а вариант 4 – влажную.

На рис. 1 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от температуры процесса переработки МБО (Вариант 1). С увеличением температуры концентрация синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) увеличивается до максимального значения 77.2 % (CO – 35.2 %, H_2 – 42.0 %) при $T=1300$ К, при

этом концентрация метана (CH_4) составляет с 0,2%, а концентрация окислителей ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) не превышает 0,35% (рис. 1 а). При дальнейшем повышении температуры концентрация синтез-газа незначительно снижается, а окислителей – возрастает. Концентрация балластирующего азота (N_2) остается постоянной во всем температурном интервале, составляя 14,3%. При температуре выше 1600 К в газовой фазе появляются соединения кальция, фосфора и серы (рис. 1 б). Максимальная концентрация молекулярного фосфора (P_2) составляет 2,86% при $T=2000$ К, оксида фосфора (PO) – 11,1% при $T=3000$ К, фосфорного ангидрида (P_2O_3) – 0,18% при $T=2250$ К, сульфида фосфора (PS) – 0,6% при $T=2150$ К, атомарного фосфора (P) – 0,2% при $T=3000$ К, кальция (Ca) – 1,2 % при $T=3000$ К, гидроксидов кальция (CaOH_2 и CaOH) – 0,8% при $T=3000$ К.



а



б

Рис.1. Изменение концентраций органических (а) и неорганических (б) компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса переработки МБО (вариант 1)

На рис. 2 представлено изменение концентраций конденсированных компонентов в зависимости от температуры процесса. Из

рисунка видно, что углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1300 К, а трикальцийфосфат ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$) диссоциирует на оксид кальция (CaO) и фосфорсодержащие соединения (P_2O_3 , PO , PS , P_2 и P) при температуре выше 2300 К. Сульфид кальция (CaS) сохраняется в конденсированной фазе до $T=2100$ К.

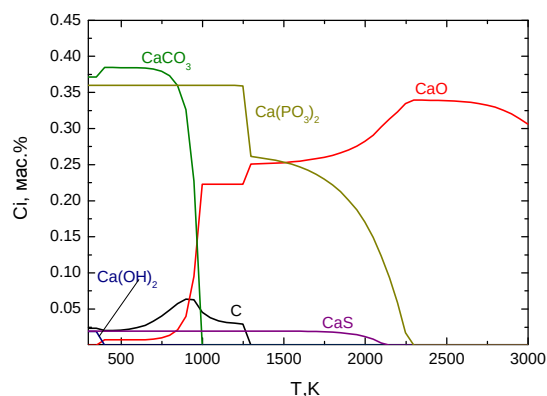


Рис.2. Изменение концентраций компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры процесса переработки МБО (вариант 1)

При трехкратном увеличении доли воздуха в системе (Вариант 3) концентрация синтез-газа снижается до 53,4% за счет увеличения концентрации балластирующего газа азота до 40,4% ($T=1600$ К). Углерод полностью газифицируется уже при $T=1000$ К. В целом, поведение компонентов как газовой, так и конденсированной фаз качественно подобно таковому, представленному на рис. 1 и 2. Более того, добавка в систему водяного пара (Вариант 4) также не приводит к качественному изменению поведения основных компонентов газовой и конденсированной фаз, а влияет лишь на концентрацию водорода в синтез-газе. В частности, максимальная концентрация водорода достигает 55,4% уже при температуре 900 К, против 42% при $T=1250$ К (Вариант 1). Углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре 1250 К.

Таким образом, при переработке МБО из органической массы получается в основном синтез-газ с содержанием горючих компонентов 77,4-84,6%, а минеральная часть не содержит углерода и представлена в основном оксидом кальция. Степень газификации углерода во всех трех вариантах достигает 100% в интервале температур 1000-1250 К.

Удельные энергозатраты на процесс переработки МБО (рис. 3) возрастают с ростом температуры во всем ее диапазоне для всех трех

вариантов. Минимальные энергозатраты соответствуют Варианту 3 с максимальной долей воздуха в системе, что связано с компенсацией эндотермического эффекта переработки тепловыделением за счет реакции окисления углерода.

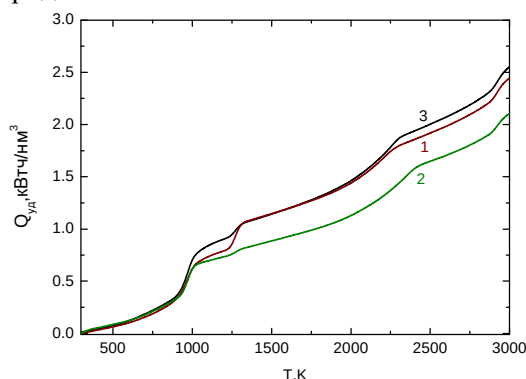


Рис.3. Изменение удельных энергозатрат на переработку МБО в зависимости от температуры процесса: 1 – Вариант 1, 2 – Вариант 3, 3 – Вариант 4.

Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования выполнены в плазменной камерной печи. Схема плазменной камерной печи показана на рис.4.

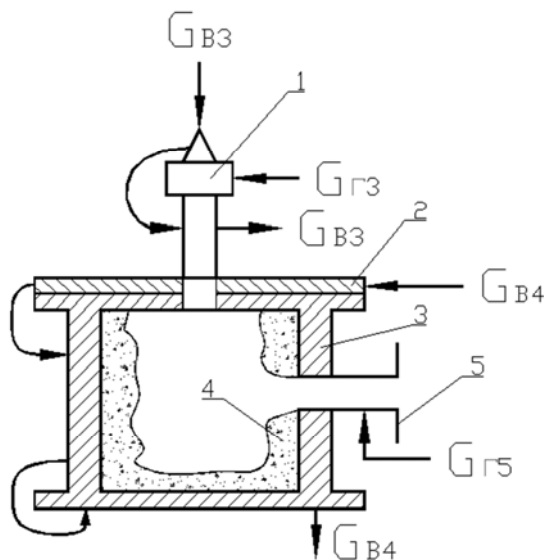


Рис.4. Схема плазменной камерной печи: 1 - электродуговой плазмотрон; 2 - крышка плавильной камеры печи; 3 - плавильная камера; 4 - огнеупорная футеровка; 5 - устройство для выхода отходящих газов; $G_{в}$ - ввод охлаждающей воды; $G_{г}$ - выход охлаждающей воды;

Это устройство периодического действия, для нагрева которого используется электродуговой плазмотрон типа ПДС-3, подведенной электрической мощностью от 40 до 90 кВт [3]. Фотография плазменной камерной печи показано на рис.5.

В состав технологической установки, кроме плазменной камерной печи, входят системы электроснабжения и запуска плазмотрона, а также системы газо- и водоснабжения плазмотрона и камеры сжигания печи. Установка снабжена системой отбора газообразных продуктов процесса на анализ.



Рис.5. Плазменная камерная печь (фото).

Расход костной ткани G_m изменялся от 5.4 до 10.8 кг/ч. Количество плазмообразующего воздуха G_g - 3.6 кг/ч. Соотношение $G_m/G_g = 1.8 - 3.0$, что соответствует расчету по Варианту 2.

Упакованные в пакеты или коробки отходы массой 5-7 кг помещаются в камеру печи, после чего закрывается загрузочный люк. Под воздействием воздушного плазменного факела, среднemasовая температура в камере достигает 1800 °С, органическая часть материалов отходов газифицируется, а неорганическая часть отходов плавится. Полученный синтез-газ через системы очистки и охлаждения непрерывно выводится из установки. Расплавленная минеральная часть отходов удаляется из печи после ее остановки.

По результатам экспериментальных исследований определены режимы работы плазменной камерной печи, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных в камере сжигания и определен их химический состав. Получен следующий состав газа на выходе из плазменной печи (об. %): $CO - 63.4$, $H_2 - 6.2$, $N_2 - 29.6$, $S - 0.8$. Суммарная концентрация синтез-газа ($CO + H_2$) составляет 69.6 %, что хорошо согласуется с данными

расчета. Выход синтез-газа согласно расчету при температуре 1800 К составил 64.9 %. Расхождение между экспериментом и расчетом не превышает 6.8 %.

Определены потери при прокаливании (П.П.П.) образцов, собранных в камере сжигания печи и конденсированных продуктов на фильтре. В соответствии со стандартной методикой определения П.П.П., проковка образцов продуктов проводилась при температуре 700°C в течение 90 минут. П.П.П. образцов, отобранных в камере, изменяются от 6.68 до 14.3 %, а П.П.П. образцов, полученных на фильтре, изменяются от 0.43 до 2.9 %.

Выполнен микрорентгеноспектральный анализ продуктов, полученных в экспериментах. Установлено следующее содержание элементов в образце продукта, собранного в камере сжигания печи после проведения эксперимента, масс. %: Са – 54.63, Р – 12.91, О – 31.97, которые присутствуют в виде оксидов СаО – 76.44 и Р₂О₃ – 22.92. Присутствуют также следы Al, Si и К. Определено также содержание углерода в образце, которое составило 2.9 масс. %.

Анализ конденсированных продуктов, собранных на фильтре после выхода из камеры сжигания печи, показал следующее содержание элементов, масс. %: Са – 41.45, Р – 14.09, О – 32.99, Si – 0.48, К – 1.48, S – 1.14, Fe – 1.73. Все элементы присутствуют в образце в виде оксидов, масс. %: СаО – 66.94, Р₂О₃ – 25.0, SiO₂ – 1.02, К₂О – 1.61, SO₂ – 1.02, Fe₂О₃ – 2.48. Эти результаты для наиболее стабильного нелетучего компонента в конденсированной фазе (СаО) коррелируются с данными расчетов: СаО – 71.61 масс. %. Расхождение между экспериментом и расчетом по концентрации СаО не превышает 7 %.

Удельные энергозатраты на технологический процесс переработки костной ткани в плазменной печи по результатам экспериментов изменяются от 3.45 кВт ч/кг до 4.56 кВт ч/кг.

Разработанную в результате выполненных исследований установку для плазмохимического обезвреживания и переработки медико-биологических отходов планируется использовать в медицинских учреждениях, научно-исследовательских лабораториях и медико-биологических производствах. Возможна реализация мобильного варианта установки, который предназначен для обслуживания небольших медицинских учреждений. Разработанные и апробированные варианты устройства можно использовать для изучения и реализации других технологических процессов.

Библиографический список

1. Моссэ А.Л., Савчин В.В. Моделирование процесса переработки медико-биологических отходов в плазменной камерной печи // *Инженерно-физический журнал*. 2006. Т. 79, № 4. С. 12-16.
2. Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory. // *Journal of the Energy Institute*. 2005. Vol. 78, N 4. P.157-171.
3. Моссэ А. Л. Савчин В. В. Плазмо-термическая переработка токсичных отходов // *ТБО – Твердые бытовые отходы (научно-практический журнал)*. 2006. №12. С.22-24.

Формирование наноуглеродных материалов в электродуговом плазматроне

Formation of nano-carbon materials in a electric-arc plasmatron

Мессерле В.Е., Устименко А.Б.,* Ушанов В.Ж.* **, Карпенко Е.И.** ,
Лукьященко В.Г.***

Messerle V.E., Ustimenko A.B., Ushanov V.Zh., Karpenko E.I., Lukyachshenko V.G.

Институт Теплофизики СО РАН, 630070, Новосибирск, ул. академика Лаврентьева, 1

**Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики
050040 Алматы, ул. аль-Фараби, 71, E-mail: ust@physics.kz*

***Институт Физического Материаловедения СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6*

****Институт проблем горения, 050012 Алматы, ул. Богенбай батыра, 172*

This paper presents results of physico-chemical study of the deposit formed on the electrodes of an arc plasmatron when applying propane-butane mixture in the electrode gap. The studies were performed by means of optical, electronic, and Raman microscopy. According to Raman spectra various forms of nanocarbon were identified in the cathode deposit. Fact of synthesis of maleic anhydride and its covalent grafting to nanographite during operation plasmatron was found. It is shown that this construction arc plasmatron with supply of hydrocarbon gas can be considered as a mini-reactor for the synthesis of different forms of nanocarbon, the surface and physical-chemical properties modification.

Введение

В современном мире нанотехнологии воспринимаются как наиболее перспективные технологии, успешное развитие которых может обеспечить революционное развитие базовых отраслей промышленности, включая энергетику, металлургию и химическую промышленность [1]. Переход к наноразмерным системам приводит к возникновению принципиально новых физико-химических свойств материалов, позволяющих улучшить их технические и эколого-экономические характеристики.

В статье рассматривается получение наноструктурированных продуктов пиролиза углеводородного газа в электродуговых плазматронах постоянного тока, используемых для плазменного воспламенения углей [2]. Для безмазутной растопки пылеугольных котлов и стабилизации горения факела на тепловых электростанциях применяют плазменно-топливные системы, основным элементом которых – плазматрон. Увеличить ресурс электродов плазматрона можно методом регенерации материала электродов, заключающийся в осаждении на их активной поверхности атомов и ионов из приэлектродной плазмы. Для реализации метода разработана технология плазменного пиролиза углеводородных газов, сопровождающегося осаждением конденсированных продуктов пиролиза на

электроды плазматрона [2]. Пропанобутановая газовая смесь подается в зону дуги на катоде и аноде через отверстия в электродах. В полости катода и на внутренней поверхности анода в результате плазменной диссоциации молекул пропан-бутановой смеси и ионизации атомов углерода образуются положительно заряженные ионы углерода. Под воздействием прикатодного падения потенциала они осаждаются на поверхности электродов, формируя углеродный наноструктурированный слой [2]. Этот слой служит «истинным» катодом, износ материала которого компенсируется возвратным потоком ионов и атомов углерода. Толщина углеродного наноструктурированного слоя зависит как от соотношения расходов пропанобутановой смеси и воздуха, так и от тока дуги.

Методика эксперимента

В ходе работы электродугового плазматрона постоянного тока с подачей пропан-бутановоздушной смеси, в зависимости от условий эксперимента (тока и напряжения на электрической дуге, расхода пропан-бутановоздушной смеси и соотношения ее компонентов и др.) синтезируются различные формы наноуглерода, обнаруживаемые в депозите на графитовой вставке катода плазматрона (рис. 1).

На графитовой вставке катода (рис. 2), в ходе воздействия электрической дуги, вначале образуется кратер с выступающими стенками, который затем служит мини-реактором, в разных зонах которого, за счет пиролиза пропанобутановой смеси ($40\%C_3H_8 + 60\%C_4H_{10}$) образуется наноглерод самой разнообразной структуры (углеродные нанотрубки, графен, стеклоуглерод, нанографит и др.) [3]. Этот пиролитически синтезируемый из смеси пропан-бутана и воздуха наноглерод образует большое разнообразие форм [2].



Рис. 1. Выходящий плазматрон постоянного тока.



Рис. 2. Фотографии графитовой вставки катода плазматрона до начала работы (слева) и с кратером депозита на торце электрода после окончания работы (справа)

Идентификация полученных наноглеродных структур осуществлялась методом конфокальной Раман микроскопии на приборе Ntegra Spectra (NT-MDT, Russia) с лазером 473 нм, компьютерной оптической микроскопии (Leica DM6000M, Switzerland) и сканирующей электронной микроскопии (SEM microscope Quanta 3D, USA).

Обсуждение результатов

Установлено, что внутренняя поверхность стенки кратера состоит из стеклоуглерода. В центре кратера образуется наноглерод черного цвета, не содержащий ангидридных групп. При удалении от центра кратера наблюдается появление более светлого депозита, Раман-спектры которого уже показывают присутствие в нём ангидридных групп малеинового цикла. Внутренняя стенка короны кратера - глубоко чёрного цвета и соответствует, согласно Раман-спектрам, графеновому наноглероду. Наконец, внешняя блестящая стенка кратера и корона кратера состоят из стеклоуглерода, что доказывается его Раман-спектром и сравнением с эталонным спектром стеклоуглерода. Причем на

верхней части короны стенок кратера образуются характерные блестящие глобулы многоуровневой морфологии, построенные из многочисленных более мелких образований глобулярного углерода.

Проведение Раман-микроскопического исследования наноглерода из разных зон кратера оказалось возможным благодаря специфике современного Раман-конфокального микроспектрометра, позволяющего направить и сфокусировать лазерный луч в нужную точку и получить из неё рамановский спектр путем многократного накопления сигнала за несколько минут. Набор объективов микроскопа спектрометра дает возможность изменять размеры сфокусированного лазерного луча и, следовательно, латеральное пространственное разрешение, а также получать сигнал с разной глубины образца. Анализ образцов углеродного катодного депозита методом Раман-микроспектроскопии показал, что при определенных условиях работы плазматрона в его прикатодном объеме происходит синтез малеинового ангидрида из пропанобутановой смеси, который затем по реакции Дильса-Альдера присоединяется к кластерам нанографита, образующимся на поверхности и стенках кратера катодного депозита. Таким путем получается новый углеродный материал, функционализированный пятичленными циклами малеинового ангидрида. В результате пиролитический нанографит обогащается ангидридными кислородными группами, которые придают синтезированному материалу новые физико-химические свойства.

Образование малеинового ангидрида при окислении бутана - хорошо известный химикам-технологам факт. Достаточно сказать, что подавляющая часть мирового производства малеинового ангидрида сегодня осуществляется путем каталитического окисления бутана в кипящем слое ванадиево-фосфатных катализаторов [4]. В этом смысле, получение малеинового ангидрида при работе электродугового плазматрона (с подачей пропанобутановой воздушной смеси) без катализаторов, сам по себе очень интересный научный факт, требующий дальнейшего исследования для определения его механизма. Наиболее вероятно, что реакции окисления бутана в малеиновый ангидрид и дальнейшего его присоединения (по Дильсу-Альдеру) к углероду идут на поверхности нанографитовых кластеров.

В центре дна кратера катодного депозита в ходе пиролиза осаждается чёрный высокоупорядоченный нанографит, что следует

из его Раман-спектра, приведенного на рис. 3. Видно, что в спектре присутствуют только графитовые пики (D, G, 2D, 2G и их комбинационные полосы). Отношение интенсивностей графитных полос I_D/I_G в спектрах депозита этой зоны кратера равно 0.1 что говорит о высокоупорядоченном состоянии в кластерах наногرافита. Размеры кластеров порядка 110-120 нм. Этот нанографит имеет глубокий чёрный цвет, что свидетельствует о сильном поглощении света и, следовательно, наноразмерности и большой удельной поверхности осаждаемого материала. Его Раман-спектр показывает, что в нем нет присоединенных циклов малеинового ангидрида. Значения волновых чисел полос, их ширина и соотношения интенсивностей (D, G, 2D и 2G – пиков) в Раман-спектре этого депозита, однозначно указывают на осаждение, в данном случае, углерода именно нанографитовой структуры.

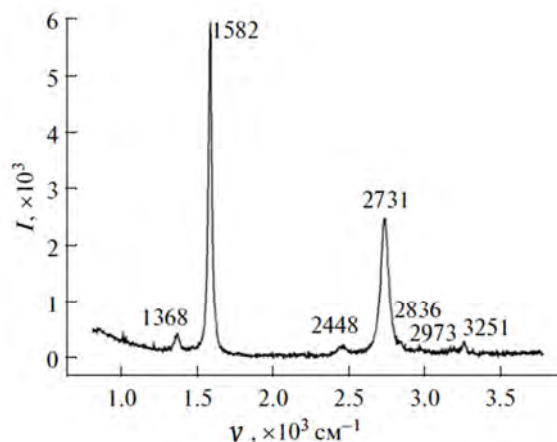


Рис. 3. Раман-спектр депозита наноглерода с центра дна кратера

По мере удаления от центра дна кратера к его краям наблюдается осаждение более светлого депозита, в Раман-спектре которого (рис. 4.) уже появляется полоса ν C=O симметричных валентных колебаний ангидридной группы при 1853 - 1869 см^{-1} , которая в определенной зоне депозита становится максимальной по интенсивности, что свидетельствует о наибольшей концентрации ангидридных групп в данном месте депозита. Одновременно с основной полосой 1853-1869 см^{-1} в Раман-спектре депозита появляется также её второй обертон при 3703- 3716 см^{-1} . То, что появление в Раман-спектре этой второй полосы связано с основной полосой ν C=O, доказывается тем фактом, что волновые числа и интенсивности обеих полос в спектрах изменяются синхронно и симбатно.

Наличие полос ангидридной группы, с данными значениями волновых чисел,

однозначно доказывает, во-первых, образование в прикатодной зоне плазматрона малеинового ангидрида из подаваемого газа, а во-вторых, ковалентное присоединение пятичленного цикла малеинового ангидрида к шестичленным циклам наноглерита по схеме, показанной на рис. 5 [5].

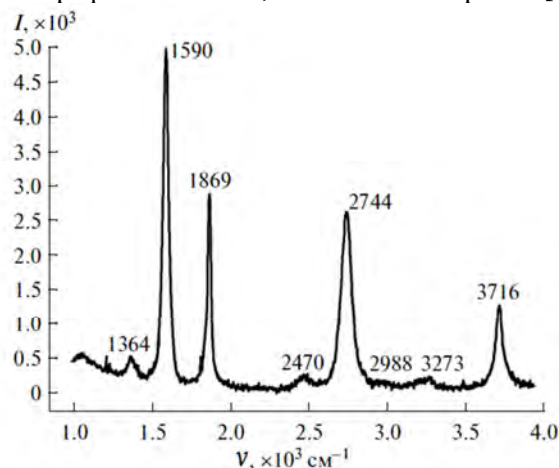


Рис. 4. Раман-спектр депозита наноглерода со стенок кратера

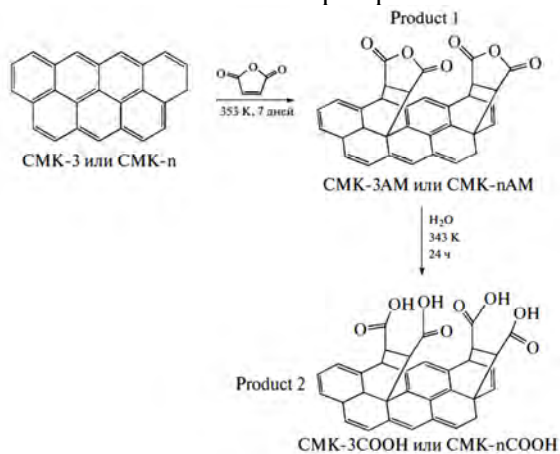


Рис. 5. Схема присоединения малеинового цикла к графитовому кластеру по реакции Дильса-Альдера [5]

Необходимо обратить внимание на тот факт, что для присоединения малеинового ангидрида к графитовому материалу по вышеуказанной обычной схеме необходимо 7 суток при температуре 353°K. В ходе работы электродугового плазматрона эта реакция происходит за минуты, а возможно и ещё быстрее, что предстоит определить в дальнейшем более точно.

В таблице приведены значения частот и интенсивностей в Раман- спектре из разных зон светлого депозита с полосами малеинового ангидрида.

Из таблицы видно, что, согласно значениям соотношения I_D/I_G , с левого (условно) края светлого депозита кратера образуется более однородный и упорядоченный наноглерит,

Таблица. Волновые числа (ν) и интенсивности* (I) основных полос в Раман-спектре светлого депозита из разных точек правого и левого края кратера на катодной вставке.

№ спектра, место	D		G		2D		ν C=O		2 ν C=O		I_D/I_G
	ν , cm^{-1}	I	ν , cm^{-1}	I	ν , cm^{-1}	I	ν , cm^{-1}	I	ν , cm^{-1}	I	
1, левый край	1368	711	1590	6946	2741	3653	1868	4256	3716	1869	0.1024
2, левый край	1364	528	1590	4966	2744	2692	1869	2952	3716	1279	0.1064
3, левый край	1364	505	1593	4945	2738	2673	1869	2912	3716	1259	0.1022
4, левый край	1364	761	1590	7449	2735	4092	1869	4427	3716	1864	0.1022
5, левый край	1368	717	1590	7253	2738	3951	1866	3720	3716	1611	0.0989
1, правый край	1355	1527	1583	7582	2732	4427	1858	2626	3708	1723	0.2014
2, правый край	1358	1237	1586	5237	2740	2999	1853	1791	3703	1198	0.2362
3, правый край	1364	1227	1590	8159	2732	4307	1862	4167	3708	1796	0.1504
4, правый край	1364	1552	1586	7578	2732	4141	1862	3030	3706	1842	0.2048

* - интенсивности полос даны в относительных единицах, накопленного сигнала

нежели с правого края, где, по-видимому, число присоединенных ангидридных групп меньше. Это видно также по значениям волновых чисел и интенсивностям полосы ν C=O в спектрах с правого края кратера. Зная соотношение I_D/I_G можно рассчитать, согласно [6, 7], размеры нанографитовых кластеров в разных зонах кратера по следующей формуле:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_{\text{laser}}^4} \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-10} \lambda_{\text{laser}}^4 \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1}$$

возбуждения Раман-спектров использовался лазер с длиной волны $\lambda=473$ нм. Учитывая это и значения I_D/I_G из таблицы 1, по формуле находим, что размеры кластеров наногرافита с левого края кратера составляют 120 нм, а с правого - 60 нм.

Таким образом, в ходе пиролиза углеводородного газа при работе плазматрона, в разных зонах кратера, образующегося на катодной вставке, синтезируется различный по составу, структуре и морфологии наноуглерод. Чаша кратера является как бы мини-реактором, внутри которого происходит образование и отложение в разных его зонах разнообразных форм наноуглерода. Модификация поверхности наногرافита путём присоединения малеиновых циклов, скорее всего, происходит на границах кластеров, где есть дефекты структуры и ненасыщенные связи. Однако не исключается их присоединение и по всей площади нанографитовых кластеров, поскольку и там имеются дефекты структуры.

Сравнивая результаты анализов осажденных депозитов и режимы работы плазматрона, в которых они были получены, мы приходим к выводу, что вид, структура, морфология и другие параметры, получаемых катодных депозитов наноуглерода, существенно зависят от режима работы плазматрона. При этом критическим параметром для осуществления синтеза и модификации поверхности наноуглерода малеиновым ангидридом, является расход

пропанобутановой смеси, точнее концентрация бутана в зоне синтеза (в прикатодной области плазматрона).

Библиографический список

1. Galiay Ph. Code of Conduct for Responsible Nanosciences and Nanotechnologies Research in Europe // Nanotec2009. it. Nanotechnology, Competitiveness and innovation for industrial growth / Book of abstracts, March 31 – Aprile 3, 2009, Italy, Rome, National Research Council. P. 23.
2. Голыш В.И., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Ушанов В.Ж. Высокорекурсивный электродуговой плазматрон // *Химия высоких энергий*. 2009. Т.43. №4. С.371-376.
3. Ильин А. М., Мессерле В. Е., Устименко А. Б. Формирование углеродных нанотрубок на медных электродах в условиях электродугового разряда // *Химия высоких энергий*. 2010. Т.44. № 4. С.354–359.
4. Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза. М.: МИТХТ, 2002. 106 с.
5. Ramon K.S. Almeida, Julio C.P. Melo, Airoldi Claudio. A new approach for mesoporous carbon organofunctionalization with maleic anhydride // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V.165. P.168–176.
6. Cançado L.G., Takai K., and Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. 2006. V.88. P. 163106
7. Ahmad Umair, Tehseen Z. Raza, Hassan Raza. On the Crystal Size Studies of Pyrolytic Carbon by Raman Spectroscopy // *Mesoscale and Nanoscale Physics. Submitted to Cornell University Library on 26 Mar 2013*, arXiv:1303.6364

Повышение биологической активности воды под действием подводного торцевого разряда

The increase in biological activity of water under the action of underwater butt discharge

Наумова И.К., Субботкина И.Н., Травин Н.В.

Naumova I.K., Subbotkina I.N., Travin N.V.

ФГБОУ ВПО ИГСХА им. академика Д.К. Беляева,
153025, г. Иваново, ул. Советская, 45, E-mail: irinauma@mail.ru

Effect of front discharge on drinking water quality and biological activity of water have been studied. It was found that the treatment of water within 20 minutes leads to improved metabolic processes in living cell. It has been shown that the biological activity is affected by several components of the discharge. It was suggested that influence of these factors on the water is synergy.

Введение

Применение неравновесной низкотемпературной плазмы в процессах водоподготовки является одним из наиболее перспективных направлений охраны окружающей среды.

Так, большое количество исследований посвящено процессам очистки сточных и природных вод подводными разрядами. Зачастую речь идет о воде и водных растворах, предназначенных для технологических целей [1-2]. Другая часть работ связана с изучением процессов обеззараживания воды и водных растворов для последующего применения в пищевой промышленности, медицине и ветеринарии [3-4].

Данная работа направлена на изучение возможности применения активированной плазмой воды для выпаивания птицы. Исследования показали, что **использование плазменно-растворных систем может стать решением проблемы водоподготовки в птицеводстве.**

Результаты и их обсуждение

В работе изучено влияние плазменно-активированной воды на потребление корма и воды, прирост массы, яичную продуктивность кур-несушек кросса "Хайсекс-коричневый".

Для обработки воды использовался торцевой газовый разряд, схема которого представлена на рис.1. В раствор вертикально погружается кварцевая трубка открытым торцом вниз. В трубке на расстоянии 5–10 мм от открытого конца расположен электрод, практически полностью перекрывающий её сечение. Раствор заполняет трубку вплоть до

электрода. Второй электрод находится в основном сосуде. Приложение внешнего напряжения между электродами вызывает ток электролиза и накопление газа в трубке. За счет перенапряжения и перегрева в области торца образуется газовый пузырь, в котором происходит электрический пробой. В случае пробоя плазменное образование выбрасывается вниз в область раствора, вызывая (кроме всего прочего) возбуждение в растворе звуковых колебаний. Ток разряда в эксперименте составлял 100 мА, напряжение – 500 В. Продолжительность газоразрядной обработки составляла 20 минут, при этом температура воды в конечный момент обработки не превышала 27 °С.

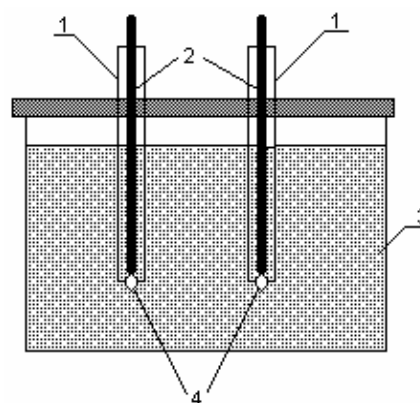


Рис. 1. Схема ячейки торцевого разряда.

1- кварцевые токовводы, 2- графитовые электроды, 3- обрабатываемый раствор. 4- зона горения разряда.

Опыт был проведен по методу периодов. В результате установлено, что использование активированной воды для поения кур привело к повышению потребления кормов на 27,23 г (в

расчете на 1 гол./сутки) по сравнению с уравнительным и на 5,13 г в сравнении с заключительным периодом. Также использование плазменно-активированной воды снизило её потребление на 1 кг корма на 3,56% в сравнении с контрольными периодами. Кроме того, было установлено, что газоразрядная активация воды повышает интенсивность яйценоскости на 8,5 %.

Полученные результаты позволяют предположить, что использование плазменно-активированной воды способствует интенсификации обменных процессов в животной клетке.

Повышение биологической активности воды при воздействии торцевого разряда связано, как мы полагаем с механизмом его действия в растворе. При этом к действующим факторам с уверенностью можно отнести химически активные частицы, образующиеся в растворе под действием электрического разряда, такие как радикалы Н, ОН, сольватированный электрон и H_2O_2 . При этом наиболее химически активной частицей является пероксид-радикал [5]. Однако контрольные эксперименты, в которых к исходной воде добавлялся пероксид водорода с концентрацией 10^{-3} моль/л, не показали увеличения биологической активности воды. Поэтому вероятно, действие разряда не сводится лишь к генерированию химически активных частиц.

Мы полагаем, что в процесс активации также вносит вклад УФ часть излучения разряда. Как было сказано выше, схлопывание газового пузыря приводит к активации раствора и образованию химически активных частиц. Так, радикалы Н и ОН не только участвуют в химических реакциях, но и излучают. К примеру, гидроксил-радикалы имеют интенсивную эмиссионную полосу в диапазоне 280-309 нм [6].

Также нельзя исключить наличия кавитационных явлений в воде при инициировании торцевого разряда, поскольку схлопывание плазменного пузыря вызывает возникновение ударной волны в объеме раствора.

Мы считаем, что комплексное действие компонентов торцевого подводного разряда приводит к биоактивации исходной воды и вызывает, как следствие, интенсификацию обменных процессов в живой клетке.

В дальнейшем, оптимизируя параметры разряда, можно увеличить эффективность его воздействия.

Библиографический список

1. Magureanu M., Mandache N.V., Parvulescu V.I. Degradation of organic dyes in water by electrical discharges // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2007. – V. 27. – P. 589.
2. Khlyustova A.V., Maximov A.I., Subbotkina I.N. The electrical discharge action on the wastewater for cleaning // *High Temperature Material Processes.* 2010. V. 14. № 1-2. P. 185-191.
3. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // *Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов.* М.: Наука, **2004.** 496 с.
4. Стройкова И. К., Максимов А. И. // *Электронная обработка материалов.* Т. 38. №6 **2002.** С. 43-49.
5. Максимов А. И., Хлюстова А. В. // *Химия высоких энергий,* 2009. Т. 43. С. 195
6. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. // *Химия высоких энергий,* 2010. Т. 44. С. 272

Применение обработанных плазмой водных растворов хлорида натрия для белиения целлюлозосодержащих материалов

Application of plasma-treated aqueous solutions of the sodium chloride for bleaching of cellulose-containing materials

Захаров Р.И., Земцов В.В., Пивоваров А.А., Николенко Н.В.

Zakharov R.I., Zemtsov V.V., Pivovarov A.A., Nikolenko N.V.

*Украинский государственный химико-технологический университет,
Украина, 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина 8,
e-mail: r_zakharov88@mail.ru*

It was shown that plasma-treated aqueous solutions of sodium chloride could be efficiently used for bleaching of cellulose-containing materials. It was found that the determining factor of whitening process was the total concentration of hydrogen peroxide and sodium chloride.

Введение

В настоящее время растет интерес к химической переработке возобновляемого растительного сырья, способного заменить древесину. Наиболее перспективным в этом отношении отечественным растительным сырьем является льняная целлюлоза, которая обладает очень высоким качеством и может использоваться в производстве различных сортов бумаги и текстильных продуктов на основе целлюлозы. Существующие способы производства беленой целлюлозы имеют значительные недостатки, основными из которых являются загрязнение окружающей среды серо- и хлорсодержащими веществами и высокая энергоемкость процесса. В связи с этим актуален поиск менее энергозатратных методов белиения целлюлозы, исключающих или минимизирующих использование токсичных реагентов. Одним из перспективных способов решения этой задачи является использование плазменно-растворных систем, в которых наряду с химическими реагентами применяется плазменный разряд [1]. Плазменный разряд генерируется между электродом, находящимся в газовой фазе, и поверхностью жидкости, в объеме которой расположен второй электрод. В процессе такого разряда образуется большое число различных химически активных частиц, инициирующих протекание реакций окислительно-восстановительного характера, как в газовой, так и жидкой фазах [2].

Достоверно установлено, что после плазменной обработки воды образуется пероксид водорода. Такие растворы обладают известными

окислительными свойствами и поэтому используются в различных технологиях водоподготовки. По нашему мнению, улучшить окислительные свойства плазмохимически «активированных» растворов возможно путем добавления к ним NaCl. Как известно [3-6], в водных растворах NaCl под действием контактной низкотемпературной плазмы (КНП) генерируются пероксид водорода и различные кислородсодержащие продукты окисления хлорид-ионов. Экспериментально доказано накопление в таких растворах хлоритов, хлоратов и перхлоратов. Отсутствие гипохлоритов объясняется их быстрым взаимодействием с пероксидом водорода.

Применение для отбеливания целлюлозы пероксида водорода хорошо известно. Вместе с тем, применение хлоритов в процессах белиения целлюлозы также довольно перспективно, так как они позволяют достичь более высоких степеней белизны обрабатываемых материалов. Доказано, что растворы хлоритов имеют также ряд преимуществ по сравнению с таким известным отбеливателем, как диоксид хлора. В основном это связано с уменьшением потерь окислителя вследствие разложения и с получением целлюлозы с более высоким качеством по белизне и механической прочности. Основываясь на этих данных, нами было высказано предположение о возможности применения в качестве отбеливающих реагентов целлюлозосодержащих текстильных материалов смесей окислителей – пероксида водорода и хлоритов.

В настоящей работе представлены результаты исследований отбеливающих

свойств растворов NaCl, подвергнутых обработке КНП в газожидкостном плазмохимическом реакторе.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили в модельном реакторе периодического действия. Объем раствора в реакторе составлял 7 мл. Габаритные размеры реактора: диаметр 0,045 м и высота 0,085 м. Реактор выполнен из стекла и оснащен наружной рубашкой для водяного охлаждения. Electroды выполнены из нержавеющей стали, один из которых ($d=4$ мм) расположен в нижней части реактора, а другой ($d=2,4$ мм) размещали над поверхностью раствора. Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 500–1000 В. Давление в реакторе понижали с помощью вакуум-насоса. Время плазменной обработки растворов хлорида натрия варьировали в диапазоне от 5 до 20 мин. Растворы хлорида натрия готовили растворением навесок NaCl квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде.

В исследованиях по отбеливанию использовали льняную ткань с коэффициентом отражения белого света 0,68 ед. Образцы ткани размером $1,5 \times 1,5$ см и массой 0,1 г помещали в реактор, заливали 7,0 мл раствора NaCl и воздействовали на них плазменным разрядом. После плазменной обработки образцы оставляли в реакторе при температуре 25°C на $0,5 \pm 3$ ч. Затем ткань промывали в воде, высушивали при комнатной температуре и определяли ее коэффициент отражения (K) с помощью планшетного сканера с CCD-головкой по формуле:

$$K = \frac{R_i + G_i + B_i}{R_m + G_m + B_m},$$

где R_i , G_i и B_i – цветовые координаты красной, зеленой и голубой составляющей цвета одного пикселя; R_m , G_m и B_m – максимальные значения цветовых координат.

Отбеливающую способность исследуемых растворов (η) рассчитывали по формуле:

$$h = \frac{K_i - K_0}{K_m - K_0} \cdot 100\%,$$

где K_0 и K_i – коэффициенты отражения поверхности ткани до и после отбеливания; K_m – коэффициент отражения абсолютно белого тела ($K_m = 1$).

Согласно ранее проведенным исследованиям [3-6], на количество генерируемых в растворе окислителей влияет давление в плазмохимическом реакторе, сила тока разряда, расстояние от анода до поверхности раствора, концентрация растворов NaCl и их кислотность.

Поэтому при проведении исследований эти параметры выдерживали постоянными: давление 45 кПа, сила тока 140 мА, расстояние от анода до поверхности раствора 10 мм, $C(\text{NaCl}) = 3$ г/л и $\text{pH} \sim 1,5$.

При выборе методики проведения исследований по отбелке льняной ткани была поставлена задача определения оптимальных временных интервалов для стадии обработки ткани раствором смеси окислителей. На рис.1 представлены результаты исследований отбеливающей способности обработанных плазмой растворов NaCl в зависимости от продолжительности выдержки в них ткани. Каждая точка на этих графиках представляет собой среднее трех параллельных измерений. Максимальное отклонение величины η от среднего составляло $\pm 1,5\%$.

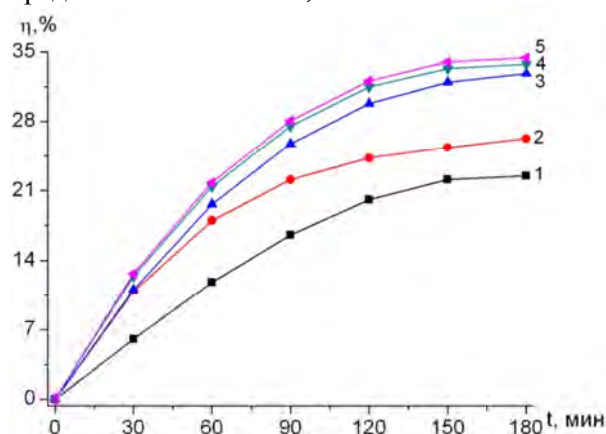


Рис.1. Зависимость эффективности беления от продолжительности выдержки образцов ткани в обработанных плазмой растворах NaCl. Время действия плазмы 5 мин (1), 10 мин (2), 15 мин (3), 20 мин (4), 25 мин (5).

Согласно экспериментальным данным, зависимости эффективности беления от продолжительности выдержки образцов ткани в отбеливающих растворах имеют форму кривых насыщения с максимальным приростом белизны первые 2 часа. Также из данных рис.1 следует, что чем больше время обработки плазмой растворов NaCl, тем выше эффективность беления. При этом наилучший результат достигается при использовании растворов, полученных при 20-ти минутной плазменной обработке растворов NaCl. Применение растворов с продолжительностью воздействия КНП 25 мин приводит к приросту эффективности беления всего лишь на $\sim 2\%$ (рис.1, кривая 5).

Данную закономерность можно объяснить ранее проведенным нами исследованиям составов растворов [6], при плазменной обработке водных растворов NaCl концентрация H_2O_2 непрерывно увеличивается, а содержание

ионов ClO_2^- сначала увеличивается, а затем снижается в связи с их расходом в реакциях окисления с образованием хлоратов и перхлоратов.

На рис. 2 представлены результаты сопоставления эффективности беления

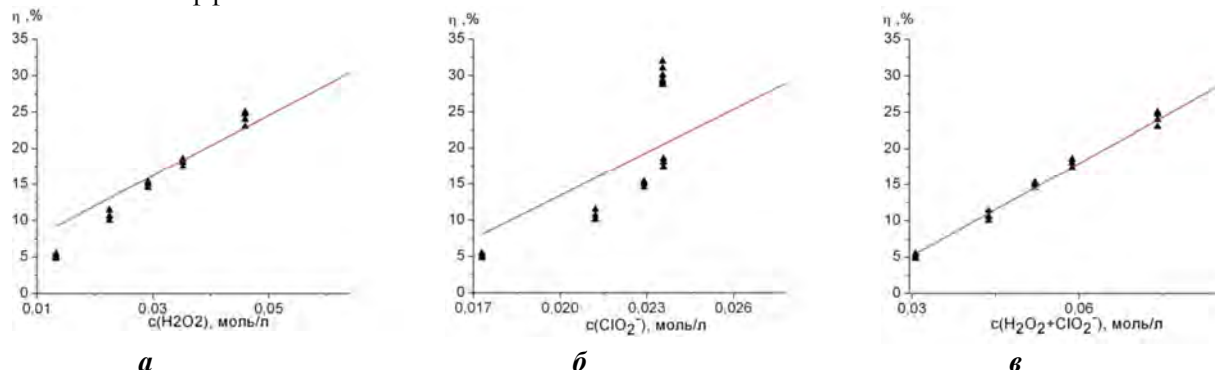


Рис.2. Сопоставление эффективности беления целлюлозосодержащих текстильных материалов с содержанием в растворах H_2O_2 (а), ClO_2^- (б) и суммы H_2O_2 и ClO_2^- (в). (Время обработки растворов NaCl плазмой - 5÷20 мин).

Проведенные расчеты показали, что коэффициенты R^2 линейных корреляций на рис. 4 для H_2O_2 , ClO_2^- и их суммы составляют 0,8523, 0,4529 и 0,9905. Таким образом, зависимость эффективности беления от содержания окислителей наилучшим образом коррелирует не с содержанием пероксида водорода, а с общей суммой концентраций обеих окислителей – пероксида водорода и хлорит-ионов. По нашему мнению, это связано с тем, что процесс беления происходит по разным механизмам воздействия различных окислительных агентов на целлюлозосодержащие материалы. При этом действие одного окислителя «дополняется» действием другого, что определяет наибольшую эффективность применения смеси окислителей.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой окислительной способности "активированных" растворов хлорида натрия при белении целлюлозосодержащих материалов.

В результате сопоставления данных по отбеливающей способности плазмохимически обработанных растворов NaCl с их составами установлено, что определяющим фактором беления является суммарная концентрация двух окислителей – пероксида водорода и хлорита натрия. Основными параметрами оптимизирующего воздействия плазменного способа синтеза окислителей на качество беления льняных тканей следует рассматривать все те факторы, которые способствуют росту содержания в растворе суммы окислителей пероксида водорода и хлорит-ионов [3-6].

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения плазмохимически

целлюлозосодержащих текстильных материалов от содержания в растворах окислительных агентов как по отдельности для H_2O_2 и ClO_2^- , так и для их суммы.

обработанных хлоридсодержащих растворов в промышленных процессах беления целлюлозосодержащих материалов.

Библиографический список

1. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 260.
2. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. // Химия высоких энергий. / Под ред. Полака Л.С. М.: Химия, 1988. С. 368.
3. Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Захаров Р.И., Тищенко А.П., Кравченко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. 2012. № 3. С. 127.
4. Захаров Р.И., Пивоваров А.А., Николенко Н.В., Молева Г.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2012. № 6. С. 104.
5. Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Николенко Н.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. №3. С. 174.
6. Николенко Н.В., Пивоваров А.А., Захаров Р.И., Калашникова А.Н. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47, № 5. С. 394.

**Модификация текстильных материалов потоком плазмы
высокочастотного емкостного разряда пониженного давления**
*Modification of textile materials by plasma flow high-frequency capacitive discharge of low
pressure*

Азанова А.А., Гришанова И.А., Абдуллин И.Ш.

Azanova A.A., Grishanova I.A., Abdullin I.Sh.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, E-mail: azanovlar@rambler.ru*

The article presents the characteristics of the surface of textile fibers after treatment with plasma flow high-frequency capacitive discharge of low pressure. Shown removes the surface of textile fibers which leads to hydrophilization of fabric.

Введение

Потребительские свойства текстильных материалов во многом определяются эффективностью проведения отделочных операций, в том числе предварительной отделки и крашения. Важной характеристикой, ответственной за проведение данных процессов, является гидрофильность материала, так как первой стадией всех жидкофазных процессов является смачивание, определяющее эффективность пропитки материала рабочими составами. Большинство технологических процессов отделки текстильных материалов требует высокого уровня гидрофильных свойств, чтобы обеспечить высокую сорбцию водных растворов за короткое время [1].

На текстильных материалах и волокнах, как правило, присутствуют замасливатели, которыми обрабатывается пряжа. На практике содержание замасливателей на суровых натуральных полотнах и синтетических волокнах, зачастую, превышает установленные нормы. Это приводит к ухудшению параметров их гигроскопических свойств и проблемам с равномерностью пропитки рабочими растворами и, как следствие, к ухудшению потребительских характеристик готового материала.

Известно, что плазменная обработка является эффективным способом модификации текстильных материалов. Преимущество данного способа модификации, по сравнению с другими газоразрядными методами, заключается в том, что изменяя надмолекулярную структуру высокомолекулярного материала, плазменная обработка не влияет на его внутреннее строение и, следовательно, позволяет получить требуемые поверхностные свойства [2].

Целью работы являлось исследование влияния плазменной обработки, а именно, потока плазмы высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления, на характеристики поверхности текстильных волокон и их влияние на процессы отделки. Объектами исследования являлись гидрофильные хлопковые волокна хлопчатобумажные трикотажные полотна и сверхмодульные непрерывные мультифиламентные полиэтиленовые волокна. Выбор полиэтиленовых волокон обусловлен их повышенной прочностью и использованием в качестве армирующей составляющей при изготовлении полимерных композиционных материалов.

Результаты и их обсуждение

Плазменная модификация высокомолекулярных соединений, являющихся основой всех текстильных волокон, представляет собой сложный и многостадийный процесс, в чем заключается особая сложность исследования заданных объектов. Взаимодействие неполимеризующихся газов с полимерными материалами представляет собой процесс травления. Для изучения данного процесса определялась потеря массы хлопковых волокон в зависимости от продолжительности ВЧЕ-плазменной обработки. Результаты экспериментов показали, что при использовании кислородсодержащей плазмообразующей среды с увеличением продолжительности ВЧЕ плазменного воздействия потеря массы происходит интенсивнее. Поверхность хлопковых волокон становится рыхлой, появляются микротрещины, увеличивается их микрорельеф (рис.)

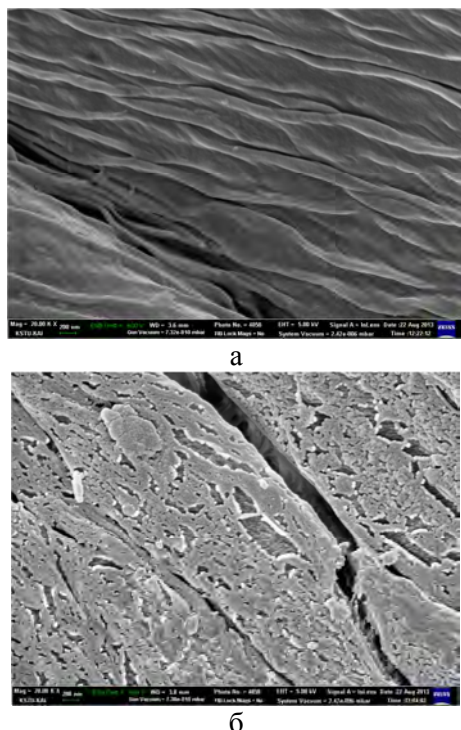


Рис. Поверхность хлопкового волокна (X20000): исходного (а) и после ВЧЕ плазменной обработки (б)

В условиях травления поверхности трикотажного полотна протекает деструкция поверхностных слоев хлопкового волокна, содержащимися на ней замасливающими веществами и посторонними примесями. Это характеризуется уменьшением вязкости медно-аммиачных растворов целлюлозы (табл.1) и

Таблица 1. Значения массы СВМПЭ волокон до и после плазменной обработки (Режим 1 – $J_a=0,5$ А, $U_a=5$ кВ, $t=180$ с, режим 2 – $J_a=0,5$ А, $U_a=2,5$ кВ, $t=180$ с, режим 3- $J_a=0,7$ А, $U_a=5$ кВ, $t=180$ с.)

Режим	Мах масса образца, г		Изменение массы после обработок, %	Min масса образца, г		Изменение массы после обработок, %
	до обработки	после обработки		до обработки	после обработки	
1	0,01397	0,01391	-0,43	0,0134	0,01442	7,6
2	0,01394	0,01392	-0,15	0,01333	0,01553	16,5
3	0,01368	0,01368	-2,43	0,01333	0,0157	17,7

Таблица 2. Вязкость медно-аммиачных растворов хлопковой целлюлозы до и после ВЧЕ плазменной обработки

Образец	Параметры ВЧЕ-плазменной обработки t , с	Вязкость η , сПуаз
Исходный (суровый)	-	2,29
Обработанный ВЧЕ плазмой	воздух, $t=300$ с	2,22
	воздух, $t=420$ с	2,18
	воздух, $t=900$ с	2,15

уменьшением содержания воскообразных веществ. По представленным в таблице данным видно, что при увеличении длительности ВЧЕ плазменной обработки в плазмообразующей среде воздуха происходит снижение вязкости медно-аммиачных растворов хлопковой целлюлозы, что обусловлено травлением поверхности волокна. Вместе с тем, выявлено, что ВЧЕ плазменная обработка не ухудшает механические характеристики текстильных материалов. Напротив, наблюдается увеличение разрывной нагрузки трикотажных полотен после плазменной обработки в данных режимах на 10-30%. Одной из причин данного эффекта является увеличение трения между волокнами и нитями в структуре полотна за счет увеличения шероховатости их поверхности. Ужесточение условий обработки вызывает снижение эластических свойств текстильного материала, предположительно, за счет упорядочивания структуры и уменьшения аморфных участков [3].

ИК-спектроскопическое исследование хлопковых волокон зарегистрировало незначительные различия исходного и обработанного плазмой образцов, которые выражаются появлением дополнительных карбонильных и карбоксильных групп.

Влияние ВЧЕ обработки на изменение массы полимерных волокон с максимальным и минимальным исходным значением массы представлена в табл.1

Данные таблицы указывают как на снижение массы образцов, так и на ее увеличение после модификации в зависимости от исходного значения. Уменьшение массы, вероятно, связано с удалением незначительного количества примесей и низкомолекулярных фракций, остающихся в процессах получения волокон, а увеличение массы связано с процессом окисления свободных радикалов на воздухе. Изначально гидрофобные полимерные волокна после модификации приобретают гидрофильность.

Результаты микроскопических исследований поверхностей синтетических волокон до и после ВЧЕ обработки позволяют констатировать, что после плазменной модификации шероховатость поверхности уменьшается, что связано с абляцией частиц.

Деформационные кривые для полиэтиленовых волокон указывают, что в определенной среде и при определенных параметрах их удельная прочность на растяжение примерно, на 10-12%.

Изменение поверхностных свойств модифицированных текстильных волокон и нитей обеспечивается специфическим воздействием ВЧЕ плазмы, а именно, бомбардировкой поверхности ионами и рекомбинацией ионов на поверхности. Природа физико-химических процессов в большой

степени зависит от состава газовой фазы разряда и параметров процесса модификации.

После ВЧЕ плазменной обработки наблюдается гидрофилизация поверхности синтетических волокон и суровых хлопчатобумажных полотен. Так же проведено крашение плазмообработанных суровых трикотажных полотен по периодическому и непрерывному способам. Результаты крашения показали, что ВЧЕ плазменная обработка позволяет интенсифицировать жидкофазные процессы отделки трикотажного полотна на 30-50%, значительно улучшить крашиваемость текстильных материалов, и снизить расход красителей на 25-30%. Плазменная обработка в ВЧЕ разряде позволяет активировать поверхность этих полиэтиленовых волокон, понижая поверхностное натяжение и, соответственно, увеличивает адгезионную прочность в композиционных материалах.

Библиографический список

1. Акулова М.В. [и др.] // Применение тлеющего разряда в текстильной и строительной промышленности: монография, **2008**. 232с.
2. Кутепов А.М. [и др.] // Рос. Хим. журн. **2002**. №1. С.103-114.
3. Азанова А.А. [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. **2011**. №4. С. 283-284.

Электронно-пучковая плазма в замкнутом объеме: генерация, свойства, приложения

Electron-beam plasma in closed volume: generation, properties, applications

Васильев М.Н., Мясников В.А., Аунг Тун Вин

Vasiliev M., N., Myasnikov V.A., Aung Tun Win

Московский физико-технический институт (государственный университет)

E-mail: mvasiliev2006@rambler.ru

141700 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

E-mail: csl@mail.mipt.ru

Generation of the Electron-Beam Plasma (EBP) by means of the Electron Beam (EB) injection into a container filling with a plasmagenerating gas is considered. The interaction of the EBP with the container walls is studied. The interaction processes are found to be responsible for both plasma properties and container behavior (heating, luminescence, electric charging and some others). Plasmachemical modification of the container material caused by the EBP and EB is studied as well. Plasma setups in which the EB is injected in still and flowing gas are described and examples of their applications for industrial and aerospace technologies are given.

Введение. Физическая модель генерации ЭПП в пространстве, ограниченном стенками контейнера

Электронно-пучковая плазма (ЭПП) образуется при инъекции электронного пучка (ЭП) в плотную среду, в качестве которой могут использоваться различные газы и их смеси, пары неорганических и органических веществ, газы и пары с мелкодисперсными добавками в твердой и жидкой фазах. Техника генерации ЭПП в неограниченном пространстве достаточно хорошо отработана, а для ряда практически важных плазмообразующих сред изучены и свойства свободно-локализованных пучково-плазменных образований [1]. Однако, опыт разработки устройств, в которых используется ЭПП, показывает, что в реальных конструкциях плазмохимических реакторов или энергоустановок летательных аппаратов плазма генерируется внутри замкнутого объема и контактирует со стенками контейнера. Это взаимодействие значительно усложняет описание процессов, протекающих в плазменном объеме, и существенным образом влияет не только на свойства ЭПП, но и на функционирование всей плазмотехнической системы.

Для анализа большинства разработанных нами плазмотехнических систем характерна

следующая постановка физической задачи.

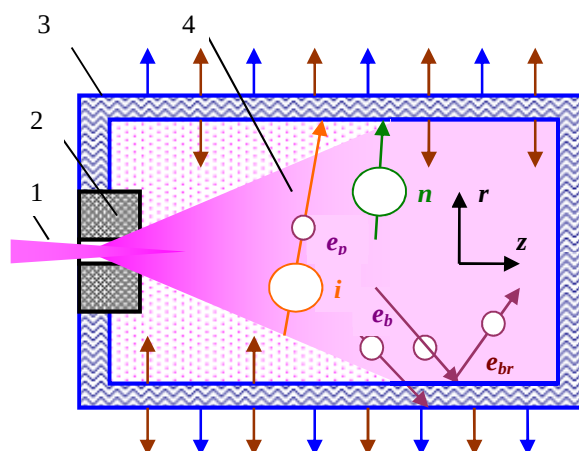


Рис.1. Генерация ЭПП внутри цилиндрического контейнера: 1 – ЭП, 2 – выводное окно, 3 – контейнер, 4 – облако ЭПП.

Тонкий непрерывный ЭП (1) с помощью выводного окна (2) инжектируется в заполненный плазмообразующим газом цилиндрический контейнер (3) вдоль его оси, z , (см. рис.1). При распространении в газе пучок первичных электронов (e_b) рассеивается в упругих и неупругих столкновениях; при этом формируется облако ЭПП (4), которое контактирует со стенками контейнера. В генерации плазмы участвуют также электроны, отраженные от стенок (e_{br}), а поглощение электронов материалом контейнера приводит к нагреву последнего и, при достаточно низких давлениях плазмообразующего газа, P_m , – к его

электростатической зарядке. При достаточно продолжительной инжекции ЭП в контейнере устанавливается стационарный тепловой режим, который характеризуется некоторыми продольными температурами газа ($T_g(z)$) и цилиндрической стенки контейнера ($T_w(z)$). Профили и абсолютные значения этих температур определяются балансом мощности инжектируемого пучка и теплоотвода от контейнера в окружающую его среду. Теплообмен между стенкой контейнера и заполняющей его плазмой, а также тепловые потоки вдоль стенки контейнера, обусловленные теплопроводностью материала, тоже влияют на $T_g(z)$ и $T_w(z)$.

Частицы, образующиеся в ЭПП, двигаются в плазменном облаке за счет диффузии, причем движение ионов (i) и вторичных электронов (e_p) определяется амбиполярной диффузией, а движение нейтральных частиц (n) – обычной диффузией. В газовом объеме и на стенке контейнера происходят различные молекулярные превращения с участием ионов и нейтральных частиц в основном и возбужденном состояниях. В газофазных и гетерофазных плазмохимических реакциях образуются разнообразные продукты, при этом на внутренней поверхности контейнера могут синтезироваться химические соединения, состав и структура которых определяются родом плазмообразующего газа, условиями генерации ЭПП, в том числе – температурным режимом, и продолжительностью работы устройства.

И в газовом объеме, и на стенке контейнера также происходят процессы рождения и гибели заряженных частиц. По достижении стационарного режима в контейнере устанавливается некоторое пространственное распределение концентрации электронов $N_{ep}(z,r)$; значения N_{ep} в каждой точке реакционного объема определяется скоростями рождения и гибели электрон-ионных пар в элементарном объеме плазмы и диффузионным выносом заряженных частиц из этого объема.

Если контейнер изготовлен из материалов, люминесцирующих под действием потока электронов (например, кварца, некоторых оксидов и др.), то наблюдается свечение стенки контейнера. На рисунке 2 представлена фотография кварцевой трубы с внутренним диаметром 25 мм, внутри которой генерируется ЭПП воздуха, а на рисунке 3 – спектр излучения такого контейнера.



Рис.2. Генерация ЭПП в кварцевой трубе; $P_m = 5$ Торр.

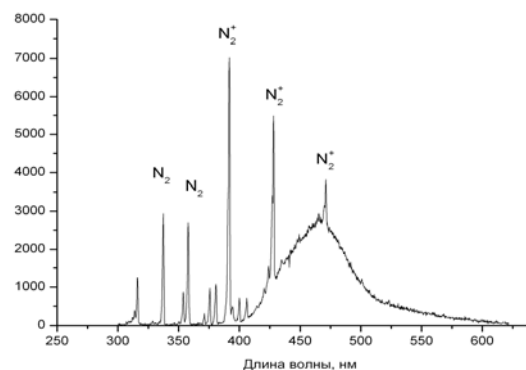


Рис.3. Спектр излучения кварцевого контейнера, внутри которого генерируется ЭПП воздуха.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты, иллюстрируемые рисунками 2 и 3, равно как и другие эксперименты, результаты которых обсуждаются ниже, проводились следующим образом. Цилиндрический контейнер в виде отрезка трубы с открытыми торцами устанавливался в заполненной плазмообразующим газом рабочей камере пучково-плазменной установки. ЭП инжектировался вдоль оси трубы. Температура стенки трубы на различных расстояниях z измерялась оптическим пирометром Optiris LS. Оптическое излучение из контейнера в УФ-, видимом и ИК-диапазонах регистрировалось спектрометрами AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-NIR256-1.7. Осредненные по координате r значения концентрации электронов $N_{ep}(z)$ в нескольких поперечных сечениях трубы измерялись методом активного многомодового СВЧ-зондирования с помощью открытого бочкообразного резонатора [2]. Свойства поверхности металлического контейнера до и после контакта его стенок с ЭПП исследовались по методикам, подробно описанным в [3].

Специальные серии экспериментов проводились в условиях продувки газа (или смеси газов) вдоль трубы. Рисунок 4 иллюстрирует постановку такого эксперимента. Металлическая (титановая) труба 2 помещалась в рабочую камеру установки (на рисунке не показана); после этого камера откачивалась до давления $\sim 10^{-2}$ Торр. С помощью соплового устройства в трубу подавалась смесь азота с

газообразными углеводородами. При инъекции ЭП вдоль трубы в последней формировался поток ЭПП 5. Как результат воздействия плазмы, на внутренней поверхности трубы синтезировался слой 3 карбонитрида титана (см. рис. 5); процесс синтеза сопровождался нагревом трубы. Чтобы существенно повысить температуру стенки трубы T_w без дополнительных затрат мощности ЭП, труба помещалась в теплозащитный кожух 1. В стенке кожуха имелись специальные окна 6, через которые оптическими или контактными методами измерялись значения температуры в различных точках, $T_w(z)$.

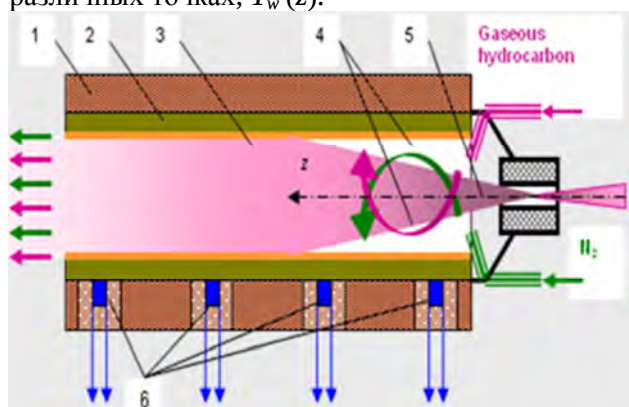


Рис.4. Генерация потока ЭПП смеси газов в трубе.

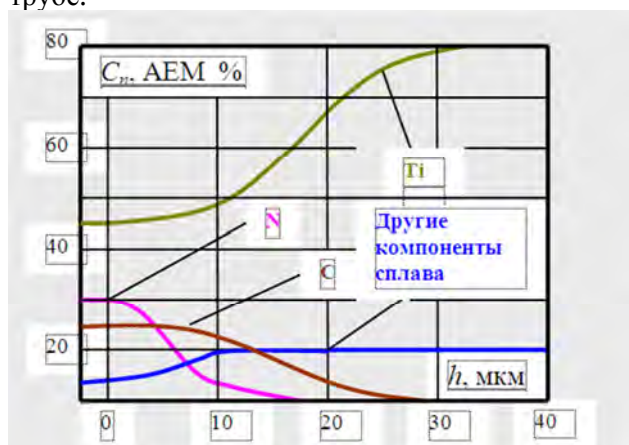


Рис.5. Компонентный состав слоя, синтезированного на внутренней поверхности трубы из титанового сплава BT1-00 в ЭПП смеси азота и метана.

На рисунке 6 представлены продольные профили температуры $T_w(z)$ стенки контейнера – отрезка кварцевой трубы внутренним диаметром 22 мм, нормированные на максимальное значение температуры $(T_w)_{max}$ на данном отрезке трубы. Плазмообразующая среда – неподвижный воздух при давлении $P_m = 10$ Торр или воздушный поток со статическим давлением 10 Торр. Для тех же условий генерации ЭПП на рисунке 5 приведены продольные профили интенсивности свечения плазмы, $B(z)$,

нормированные на максимальное значение B_{max} . Как видно из рисунка, максимумы интенсивности свечения и температуры стенки контейнера находятся приблизительно в одном и том же сечении трубы, т.е. продувка газа не оказывает влияния на положение максимумов, однако абсолютные значения температуры отличаются существенно: $(T_w)_{max} = 120$ °С для неподвижного газа и $(T_w)_{max} = 80$ °С для воздушного потока (скорость потока ≈ 150 м/с).

Продувка газа не влияет и на спектр излучения, эмитируемого контейнером и заключенной внутри него плазмы (см. рис. 3). Этот спектр представляет собой суперпозицию двух спектров, а именно – непрерывного спектра люминесценции кварца и линейчатого спектра излучения ЭПП. Сравнение спектров, снятых при давлениях 1 и 5 Торр на расстоянии 5, 10, 15 см от выводного устройства, показало, что на расстоянии $z = 10$ см высота «горба» спектра люминесценции оказалась больше, чем на расстоянии $z = 5$ см, а пики линейчатого спектра излучения плазмы, напротив, оказались ниже.

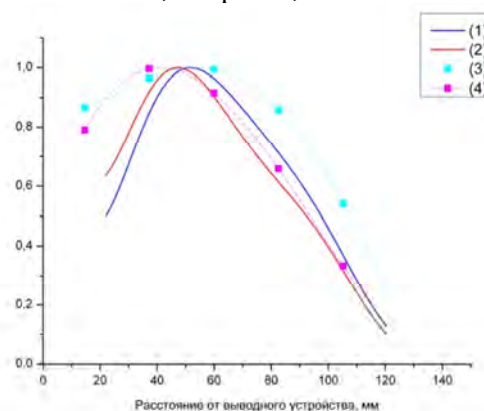


Рис.6. Продольные профили интенсивности свечения плазмы, $B(z)/B_{max}$ (кривые 1 и 2), и температуры стенки трубы, $T_w(z)/(T_w)_{max}$ (кривые 3 и 4): кривые 1 и 3 – продувка газа; кривые 2 и 4 – неподвижный газ

Эти факты можно объяснить следующим образом. Интенсивность люминесценции кварца приблизительно пропорциональна плотности потока быстрых электронов, падающих на внутреннюю поверхность трубы. На меньших расстояниях от выводного окна ($z = 5$ см), где пучок еще не успел полностью рассеяться, стенка контейнера бомбардируется лишь незначительным количеством электронов. Однако, в этой зоне вблизи оси контейнера плотность энерговклада пучка в газ наиболее велика. Действительно, число актов возбуждения Q , производимых в единицу времени в единице объема пучком с плотностью тока j_b :

$$Q_{ex} \cong \frac{j_b}{U_{ex}} L(E), \quad (1)$$

где $L(E)$ – эффективное торможение электрона, E – энергия электрона, U_{ex} – характерная энергия возбуждения молекулы плазмообразующего газа. Полагая, что функция $L(E)$ примерно одинакова для $z = 5$ и 10 см, интенсивность возбуждения газа, а следовательно и высота пиков линейчатого спектра, будет тем больше, чем выше плотность тока j_b , т.е. на меньших z . Однако, по мере увеличения z , плотность потока быстрых электронов, бомбардирующих стенку трубы, возрастает, что интенсифицирует люминесценцию. На еще больших расстояниях и плотность энерговыделения ЭП, и плотность потока электронов, бомбардирующих стенку контейнера, падают. В результате, обе составляющие рассматриваемого спектра излучения ослабевают, что, в частности приводит к быстрому спаду кривых 1 и 2, изображенных на рисунке 6, на далеких расстояниях z .

На рисунке 7 представлены результаты измерения средних значений концентрации электронов, N_{ep} , в различных поперечных сечениях кварцевой трубы с внутренним диаметром 22 мм. Измерения проводились при двух значениях давления плазмообразующего газа (аргона): $P_m = 8$ и 12 Торр; результаты изображены в виде зависимости N_{ep} от интегрального тока инжектируемого ЭП, I_b , при постоянной начальной энергии электронов пучка 29 кэВ.

Рисунок 7 показывает, что в выбранном поперечном сечении контейнера увеличение тока пучка приводит к возрастанию N_{ep} , что вполне естественно, поскольку количество электрон-ионных пар, Q_i , рождающихся в единичном объеме ЭПП в единицу времени, может быть вычислено из соотношения, аналогичного (1):

$$Q_i = \frac{j_b}{eU_i} L(E), \quad (2)$$

где e – заряд электрона, U_i – энергетическая цена рождения электрон-ионной пары. Однако, обращает на себя внимание неоднозначность заависимостей $N_{ep}(I_b)$, возникающая при достаточно больших токах пучка. Расхождение кривых 1 и 2, равно как и кривых 3 и 4, при $I_b > 10$ мА объясняется тем, что экспериментальные точки, по которым строились исследуемые зависимости $N_{ep}(I_b)$, были получены при различных температурах газа, заполняющего контейнер: кривые 1 и 3, лежащие выше, соответствуют температуре газа $T_g = 900$ К, а кривые 2 и 4, лежащие ниже – температуре газа $T_g = 300$ К. Эти факты согласуются с

результатами работы [2], где показано, что концентрация электронов в аргоне повышается по мере роста температуры газа и может достичь критических значений, при которых возможно зажигание пучково-плазменного разряда. В наших экспериментах зажигание пучково-плазменного разряда наблюдалась при токах ЭП $I_b > 50$ мА, когда температура стенки контейнера достигала 1000 К.

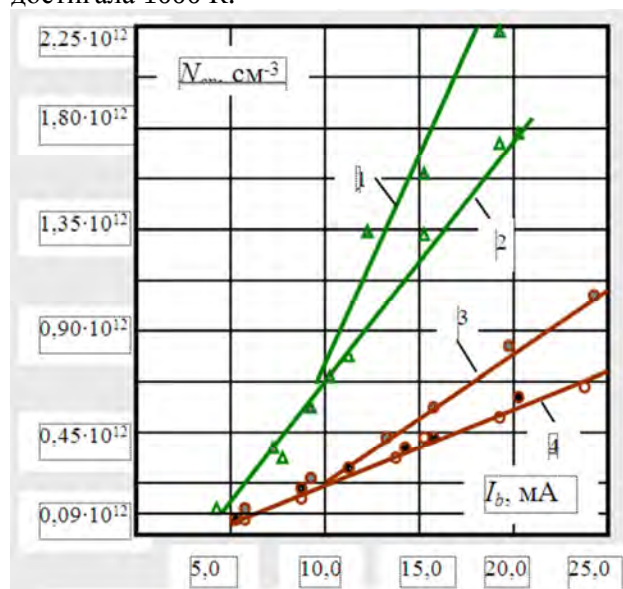


Рис.7. Плотность электронов в ЭПП аргона, генерируемой в кварцевой трубе, как функция тока ЭП: 1, 2 – $z = 90$ мм, $P_m = 12$ Торр; 3, 4 – $z = 165$ мм, $P_m = 8$ Торр

Библиографический список

1. Васильев М.Н. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под ред. В.Е. Фортова, **2001**. Т. XI. С. 436.
2. Александров Н.Л., Васильев М.Н., Лысенко С.Л., Махир А.Х. // Физика плазмы, **2005**. Т. 31, № 5, С. 466.
3. Васильева Т.М., Лысенко С.Л., Кукареко В.А. // Физика и химия обработки материалов, **2010**. №5. С. 29-36.

Оптимизация параметров коронного разряда и его комбинирование с каталитическими модулями для задач очистки воздуха

Optimization of corona discharge parameters and combination with catalytic modules for air purification tasks

Бесов А.С.^{1,2}, Люлюкин М.Н.¹, Воронцов А.В.¹

Besov A.S., Lyulyukin M.N., Vorontsov A.V.

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, E-mail: besov@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2.

The optimization of corona discharge parameters and combination of plasma generation unit with catalysts were performed in order to improve air purification processes. The results obtained show great prospect of combined plasmacatalytic techniques usage.

Введение

В современном мире проблема очистки воздуха от вредных примесей становится все более актуальной, так как большое количество молекулярных загрязнителей воздуха обладает токсичными свойствами. Существующие методы решения указанной проблемы основаны на переводе примесей в другое состояние и на их деструкцию [1]. Среди деструктивных способов очистки воздуха особое место занимают каталитические методы, способные с высокой скоростью превращать вредные примеси в нетоксичные вещества.

Относительно недавно начали развиваться передовые окислительные технологии, основанные на генерации сильных окислителей (кислородсодержащие радикалы, озон, перекись водорода) непосредственно в потоке газа. Одним из экономичных способов получения таких окислителей является использование неравновесной низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении. Генерируемые в разряде перегретые электроны практически не изменяют кинетическую энергию молекул, при столкновении с ними, что позволяет создавать высокую концентрацию кислородсодержащих активных частиц в потоке загрязненного воздуха без его заметного разогрева. Столкновения этих электронов с молекулами воздуха (азот, кислород, вода) вызывают их возбуждение, ионизацию и диссоциацию. Образуются короткоживущие радикалы, такие как $O(^3P)$, $O(^1D)$, $N(^1S)$, $OH\cdot$, $HO_2\cdot$, реакции с участием которых приводят к росту концентрации долгоживущих активных частиц, таких как O_3 , H_2O_2 , NO . Радикалы реагируют с молекулами

загрязнителей воздуха и инициируют их деструкцию до продуктов глубокого окисления.

На протяжении последних десятилетий нетермическая плазма широко используется в различных областях науки и техники (газовые лазеры, плазмохимические реакторы, генераторы озона и т.д.). Однако широкомасштабное применение нетермической плазмы для очистки воздуха требует снижения энергозатрат и уровня выбросов нежелательных побочных продуктов, таких как озон, окислы азота и продукты частичного окисления.

Для повышения эффективности систем обработки газов нетермической плазмой развиваются комбинированные методы, основанные на совместном воздействии плазмы и катализаторов [2]. Такое сочетание призвано снизить энергозатраты и уменьшить выбросы побочных продуктов. Положительный эффект возникает в результате взаимодействия активных частиц плазмы с поверхностью катализатора, адсорбции загрязняющих веществ и побочных продуктов, а также их разложения на поверхности катализатора.

Экспериментальная установка

В работе использовалась ячейка коронного разряда, построенная по классической схеме блока электростатической фильтрации с параллельными проволоками, расположенными между параллельными пластинами (Рис.1). Проволочки натягивались на зафиксированные фторопластовые изолирующие стержни. К коронирующим электродам (проволочкам) подводилось постоянное напряжение отрицательной полярности. Такая схема была выбрана из-за относительной простоты сборки,

возможности модифицирования заменой коронирующей проволоки на проволоку другого сечения и возможности моделирования параметров коронного разряда в ней [3]. В качестве электродов использовались проволоочки из нихрома диаметром 0,08, 0,2, 0,4 и 0,8 мм. Их длина составляла 290 мм, а активный объём ячейки коронного разряда составлял 0,91 л.

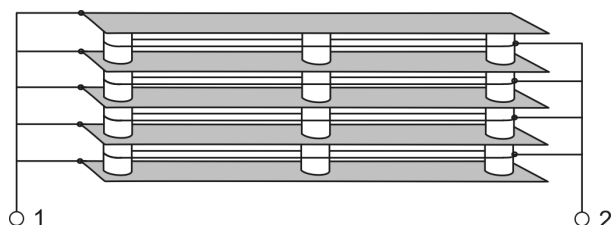


Рис.1. Общий вид ячейки коронного разряда. 1 – клемма пластин, 2 – клемма коронирующих электродов

Для анализа состава газовой смеси использовался метод ИК-Фурье спектроскопии *in situ*, так как это информативный и удобный метод, позволяющий в реальном масштабе времени идентифицировать и измерять концентрацию исходных и промежуточных продуктов. Запись спектров осуществлялась на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vector 22 с использованием многопроходной газовой кюветы Infrared Analysis Model 3-8-N с длиной оптического пути 8 метров.

Результаты и их обсуждение

Влияние диаметра коронирующего электрода на окисление паров ацетона и этанола

В ходе эксперимента, начиная с момента включения разряда, происходит падение концентрации паров исходного субстрата и рост концентраций оксидов углерода, что свидетельствует не только о расходовании субстрата, но и протекании реакций окисления.

При этом наблюдается зависимость значения скорости деструкции паров от мощности разряда и диаметра коронирующего электрода:

- при фиксированном диаметре электрода и увеличении мощности разряда растёт скорость деструкции паров примесей, но растут и энергозатраты – расход энергии, отнесённый к скорости удаления паров;
- при фиксированной мощности и с увеличением диаметра электрода, растёт скорость, а энергозатраты снижаются (Рис.2).

Из наблюдаемых закономерностей можно сделать вывод, что наиболее эффективно использование электрода большего диаметра при меньшей мощности. Это серьёзное

преимущество при практической реализации указанного способа очистки.

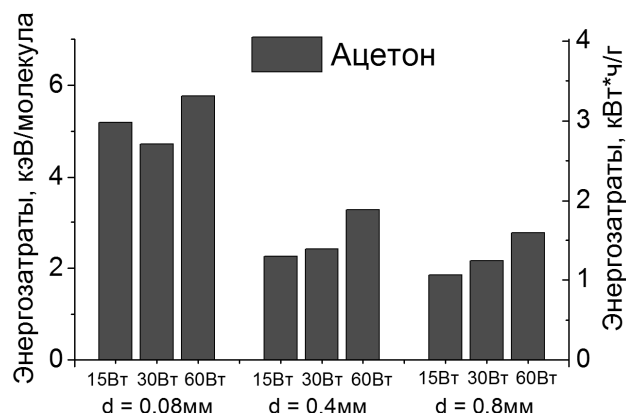
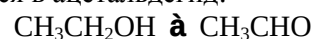


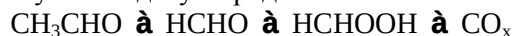
Рис.2. Энергетические затраты при деструкции паров ацетона

Если сравнивать численно окисление паров ацетона и этанола, то рост энергоэффективности более заметен при окислении этанола. При этом наименьшее соответствующее значение энергии для разрушения молекулы этанола составляет 600 эВ на молекулу (при 15 Вт и электроде 0,8 мм). В тех же условиях для ацетона это значение составляет 1,9 кэВ на молекулу. Соответственно, для разрушения одной молекулы этанола в одинаковых условиях требуется приблизительно в 3 раза меньше энергии, чем для молекулы ацетона.

Также кинетические кривые концентраций промежуточных продуктов реакций окисления указывают на то, что превращение протекает преимущественно по цепи последовательной реакции с накоплением и расходом интермедиатов. Например, этанол сначала превращается в ацетальдегид:



и далее превращение проходит по двум различным путям: образование формальдегида непосредственно из ацетальдегида с последующим окислением в муравьиную кислоту и оксиды углерода



или через образование уксусной кислоты с превращением далее в формальдегид со всеми последующими реакциями



Плазмочелочитическое окисление паров ацетона

Хорошо известно, что совместное применение плазмохимического и фотокаталитического блоков в системах очистки газов приводит к росту эффективности системы очистки в целом [4]. Так, при включении блока коронного разряда, расположенного перед блоком фотокаталитического окисления,

происходит заметное ускорение как процессов расходования паров субстратов, так и процесса образования CO_2 , являющегося продуктом их окисления. Для определения непосредственных причин наблюдаемых явлений были проведены эксперименты, с разбиением на несколько этапов. Каждый из этапов представлял определённый тип воздействия или их комбинацию (коронный разряд, фотокатализ, генерированный разрядом озон). В качестве фотокатализатора использовался диоксид титана TiO_2 Hombifine N.

При поэтапном сравнении скоростей, было обнаружено, что скорость удаления паров ацетона на этапе совместного воздействия больше суммы скоростей на этапах отдельных воздействий. Это указывает на проявление синергетического эффекта. Если же при сравнении сумм скоростей учитывать фотокаталитическое окисление в присутствии озона, то наблюдается хорошее совпадение значений скоростей отдельного воздействия и суммарного. Последнее свидетельствует об эквивалентности наблюдаемого эффекта ускорению фотокаталитического окисления в присутствии подводимого извне озона.

Фотокаталитическое окисление в присутствии озона достаточно хорошо представлено в литературе. Факт ускорения процесса связывают с тем, что в присутствии озона образование таких активных частиц, как гидроксильные радикалы и анион радикалы, происходит на поверхности катализатора более активно, чем при участии только кислорода.

Плазмокаталитическое окисление паров ацетона и этанола в присутствии катализаторов разложения озона

Поскольку при горении коронного разряда в кислородсодержащей атмосфере происходит образование и накопление озона, естественным способом повышения эффективности таких систем очистки является использование этого озона. Реализуется такой подход за счёт использования различных катализаторов разложения озона за зоной генерирования разряда. Например, в работе [5] показано, что применение катализатора $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$ наравне со снижением концентрации озона позволяет повысить степень окисления паров толуола.

Для выяснения влияния состава катализатора на использование озона, применялись катализаторы, синтезированные нанесением солей меди и марганца на диоксид титана из водных растворов (Таблица 1). Далее смесь высушивалась и прокаливалась при 500°C .

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии подтверждалось наличие на поверхности состояний меди и марганца Cu^{2+} и Mn^{4+} , что свидетельствовало о наличии на поверхности активного компонента без образования отдельной фазы.

Таблица 1. Синтезированные катализаторы и значения удельных площадей поверхности

№	Катализатор	Порядок нанесения	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
1	TiO_2 Hombifine N	-	350
2	CuO/TiO_2 (3%)	-	117
3	$\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ (6,8%)	-	111
4	в1. $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$	CuO первым	103
5	в2. $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$	MnO_2 первым	93
6	в3. $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$	совместное нанесение	100

Для сравнения активности катализаторов (Рис.3) использовались такие показатели как:

- скорость деструкции паров субстратов под действием разряда и после его выключения;
- концентрация озона и скорость его расходования после выключения разряда;
- селективности образования оксидов углерода.

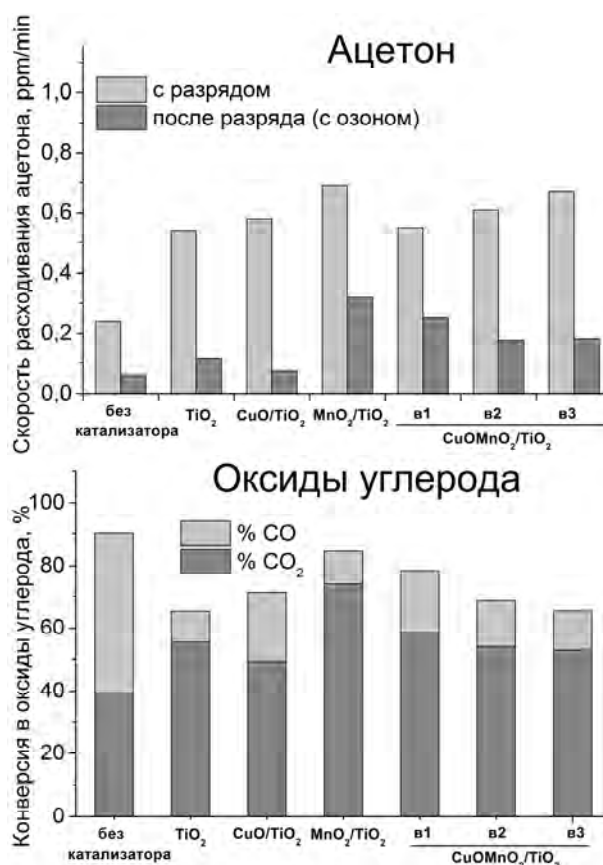


Рис.3. Скорости деструкции паров ацетона и конверсия в оксиды углерода с различными катализаторами в пост-плазма позиции

Наиболее высокие показатели наблюдаются при использовании образца $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$. Образцы $\text{CuOMnO}_2/\text{TiO}_2$ имели сходные характеристики вне зависимости от порядка нанесения оксидов. Нанесение же только CuO оказалось неперспективным в силу отсутствия видимого роста активности по сравнению с исходным диоксидом титана.

Двухступенчатое плазмокаталитическое окисление паров ацетона

В связи с тем, что фотокаталитическое окисление на диоксиде титана позволяет добиться практически полной минерализации исходного реагента, возникает важный с практической точки зрения вопрос: насколько можно улучшить показатели системы очистки с дополнительным катализатором, направленным на более эффективное использование образующегося озона, если дополнительно смесь будет подвержена фотокаталитической

обработке. Другими словами, как повлияет на процессы деструкции и окисления паров примесей размещение за зоной разряда двух различных каталитических модулей.

Для получения ответа была проведена серия экспериментов по окислению паров ацетона в следующих постановках:

1. КР – воздействие только коронным разрядом;
2. ФКО – фотокаталитическое окисление на TiO_2 Hombifine N;
3. КР + ФКО – комбинация режимов 1 и 2. Фотокатализатор, освещаемый УФ лампой расположен за зоной генерирования плазмы;
4. КР + MnO_2 – пост-плазма катализ с использованием 14% $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$;
5. КР + MnO_2 + ФКО – расположенные последовательно блок коронного разряда, образец $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ и фотокаталитический модуль.

Таблица 2. Окисление паров ацетона в различных постановках

	КР	ФКО	КР + ФКО	КР + MnO_2	КР + MnO_2 + ФКО
Скорость расходования ацетона ¹ , ppm/мин	0,27	0,10	0,46	0,66	0,67
Степень конверсии паров ацетона ² , %	35,1	16,1	58,7	84,8	94,7
Селективность CO^2 , %	40,9	2,2	16,2	9,7	9,8
Селективность CO_2^2 , %	44	95,5	74,5	72,9	88,9
Минерализация ² , %	15,2	15,4	43,7	61,8	84,2
Максимальная концентрация озона ² , ppm	75,5	0	44,2	15,9	5,6

¹ Среднее значение за 4 часа, ² Значение, достигнутое через 4 часа после включения разряда.

Результаты проведённых испытаний показали (см. Таблица 2), что использование двухступенчатого каталитического воздействия совместно с окислением плазмой разряда, приводит к ещё более качественному удалению паров ацетона из реакционного объёма, наряду с 95% степенью конверсии паров ацетона и концентрацией озона в воздухе на порядок меньшей, чем при использовании только плазмы разряда. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования комбинированного подхода при решении задач очистки воздуха от молекулярных примесей.

Библиографический список

1. K. Urashima, J.S. Chang // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. **2000**. Vol. 7. N. 5. P. 602-614.
2. A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys // Journal of Hazardous Materials. **2011**. Vol. 195. P. 30-54.

3. M.N. Lyulyukin, A.S. Besov, A.V. Vorontsov // Plasma Chemistry and Plasma Processing. **2011**. Vol. 31. N. 1. P. 23-39.
4. А.С. Бесов, Д.А. Трубицын, А.В. Воронцов // Катализ в промышленности. **2010**. Т. 1. С. 35-42
5. J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove // Applied Catalysis B: Environmental. **2007**. Vol. 74. N. 1-2. P. 161-169.

Недорогой малогабаритный генератор плазмы атмосферного давления для активации и очистки поверхностей различных материалов

Low-cost compact atmospheric plasma system for the activation and fine cleaning of the various surfaces

Богданов П.В., Шутов Д.А., Иванов А.Н.

Bogdanov P.V., Shutov D.A., Ivanov A.N.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: shutov@isuct.ru*

We have constructed the low-cost compact atmospheric plasma system. Some characteristics and advantages of the presented plasma generator was discussed.

В настоящее время, помимо классического применения низкотемпературной плазмы в таких отраслях, как микроэлектронная или текстильная промышленность, где используются газовые разряды при пониженном давлении, все большее распространение получает плазма разрядов атмосферного давления. Такие разряды находят применение в относительно новой области – плазменной медицине, используются для активации и очистки полимерных и металлических поверхностей перед окраской или приклеиванием. Большое внимание в последнее время уделяется процессам очистки жидких растворов от различного рода загрязнений под действием разрядов атмосферного давления. Отметим, что в данном случае речь идет не об использовании плазмы дугового разряда, а о неравновесной плазме.

Разнообразие в областях применения разрядов атмосферного давления привело к появлению большого количества как систем генерации плазмы, так и конструкций электродных узлов, в том числе и в России (см. например патенты автора [1]).

Однако парадоксален тот факт, что, насколько известно авторам, при наличии разнообразных разработок в указанной области, отечественная промышленность не производит оборудования, способного обеспечивать стабильную генерацию низкотемпературной плазмы, например, для формирования струй плазмы, способных взаимодействовать с твердыми или жидкими поверхностями.

В то же время, например, на отечественном рынке представлены разработки западных компаний. Так, широко представлена серия установок PlasmaBeam – Atmospheric Plasma

Processor немецкой компании Diener electronic [2] (рис. 1). При относительной простоте конструкции стоимость указанных систем по состоянию на осень 2013 года начинается от 860 000 рублей.



Рис. 1. Установка Plasma system Plasmabeam в 19 дюймовом корпусе.

Мы поставили задачей сконструировать схожую систему генерации разряда, сохранив компактность, увеличив при этом диапазон вкладываемой в разряд мощности и существенно удешевив конструкцию.

Принципиальная электрическая схема генератора показана на рисунке 2. Питание генератора осуществляется от сети переменного тока 220В/50 Гц. На выходе генерируется импульсный сигнал частотой 20 кГц, с выходным напряжением до 10 кВ, достаточным для пробоя воздушного промежутка и поддержания стабильного горения импульсного разряда в диапазоне межэлектродных расстояний 1-20 мм в электродных системах металл-металл и металл-жидкость. Габаритные размеры установки без электродного узла составляют 400x400x1200 мм, что позволяет производить ее

монтаж в стандартную промышленную 19-ти дюймовую стойку.

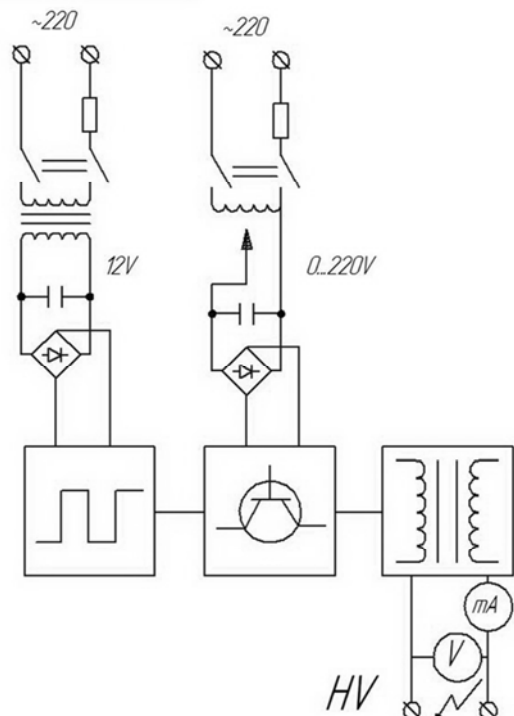


Рис. 2. Принципиальная электрическая схема генератора плазмы.

Апробация генератора плазмы осуществлялась на двух конструкциях электродных узлов, представленных на рисунках 3 и 4. Генератор обеспечивает стабильное горение разряда в течении длительного (часы) периода времени.

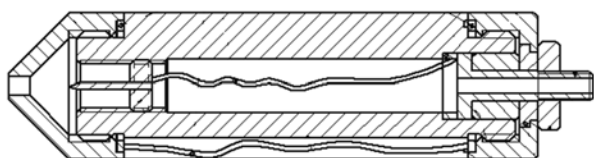


Рис. 3. Электродный узел для формирования плазменной струи с потоком газа-носителя. Электроды металл-металл.

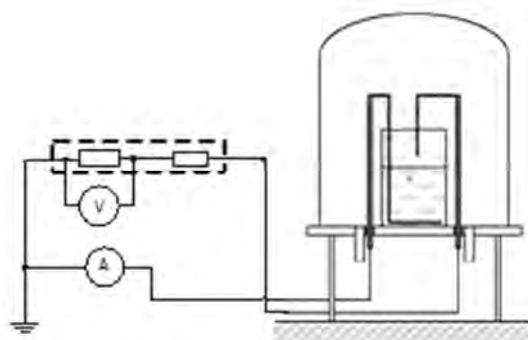


Рис. 4. Электродный узел для формирования плазмы над поверхностью раствора. Электроды металл-жидкость.

На рисунке 5 представлены осциллограммы тока и напряжения горения разряда с электродным узлом рис. 4. Вследствие наличия емкостного сопротивления в предпробойные моменты, форма импульсов тока и напряжения на разряде отличается от прямоугольных задающих импульсов, при этом частота сигнала остается неизменной и составляет 20 кГц. Вольтамперная характеристика разряда для действующих значений тока и напряжения показана на рисунке 6. Характеристика падающая, аналогичная наблюдаемым для нормального тлеющего разряда, например, тлеющего разряда постоянного тока.

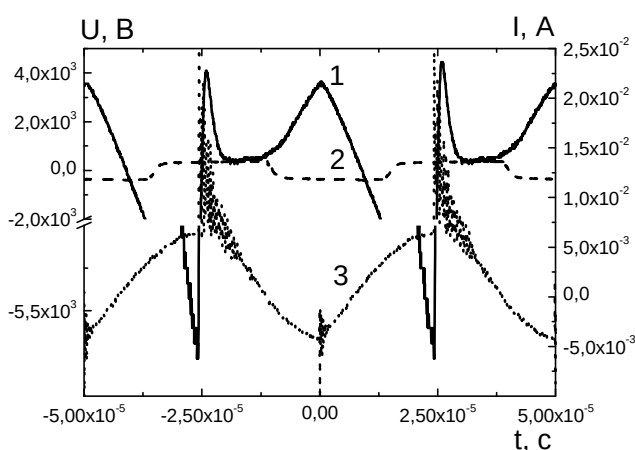


Рис. 5. Осциллограммы напряжения горения разряда (1), напряжения на активной нагрузке (резистор) без разрядного промежутка, и тока разряда (3).

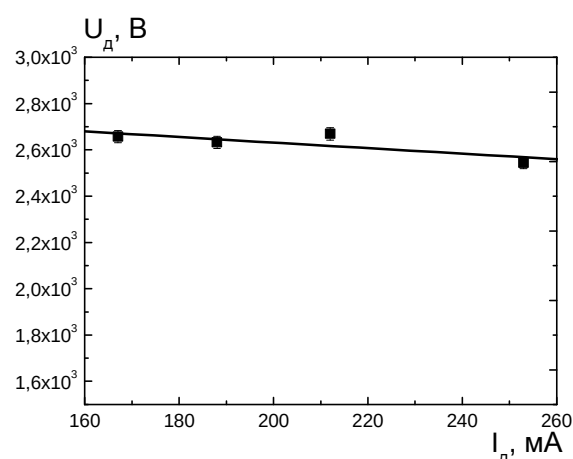


Рис. 6. Зависимость действующего напряжения на разрядном промежутке от действующего тока разряда.

На рисунке 7 показана зависимость мощности, вкладываемой в разряд, горящий с жидким катодом (конструкция рис. 4) для двух случаев. В первом случае питание разряда осуществлялось от источника питания постоянного тока, широко используемого в практике лабораторных исследований, рис. 8. Основным недостатком такой системы питания разряда (оставляя за скобками большие габариты вследствие необходимости использования повышающих трансформаторов типа НОМ и мощных выпрямляющих диодов) является ограниченный сверху диапазон вкладываемой в разряд мощности, лимитируемый характеристиками диодов, входящих в состав диодного моста. В случае использования разработанного нами импульсного генератора диапазон мощностей, вкладываемых в разряд, расширен в сторону больших значений при сравнимой потребляемой генератором мощности.

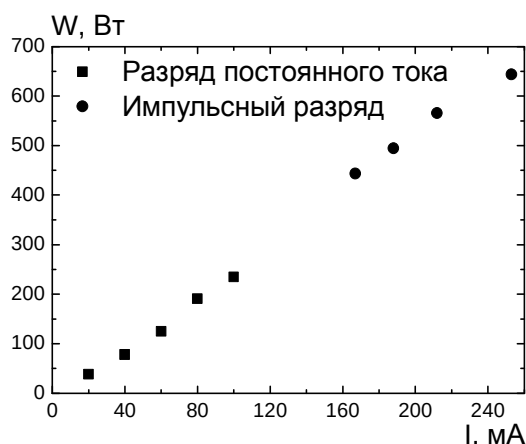


Рис. 7. Мощность, вкладываемая в разряд постоянного и импульсного тока.

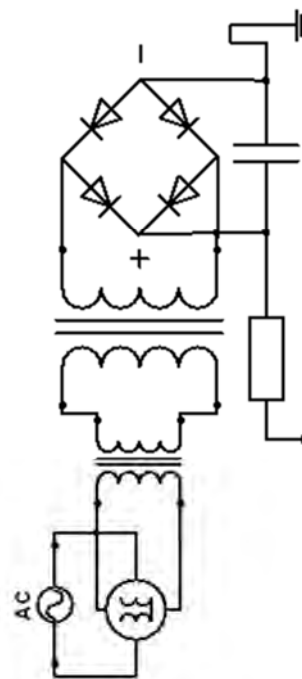


Рис. 8. Схема источника питания разряда постоянного тока.

Использование генератора с электродной конструкцией рис. 3 позволяет сформировать плазменную струю в потоке плазмообразующего газа. В нашем случае в качестве такового использовался воздух, нагнетаемый внешним компрессором. Экспозиция полимерного материала (полипропилена) в послесвечении такой струи приводит к уменьшению углов смачивания поверхности материала как по отношению к полярной (дистиллированная вода), так и к неполярной (глицерин) жидкостям.

Экспозиция загрязненной жирами поверхности металла (алюминий) приводит к снижению углов смачивания вследствие деструкции загрязнений.

Подводя итог, можно сказать следующее. Нами разработан генератор импульсного разряда, в комплекте с электродным узлом для формирования струи низкотемпературной плазмы со следующими характеристиками:

Габаритные размеры:

- 482x177x450 мм
- Вес: ~ 7 кг

Генератор:

- Частота: 20 kHz.
- Мощность: 400-700 Вт.

Питание:

- 220 В/50 Гц;

Электродный узел:

- 150xφ100 мм;
- Входное давление 5-8 атм, сухой сжатый воздух;

- Длина воздуховода 1-3 м;
- Диаметр обрабатываемой
единовременно поверхности 10-12 мм.

Разработанный нами генератор импульсного разряда обладает по сравнению с доступными на рынке следующими преимуществами:

1. Низкая стоимость (стоимость комплектующих не превышает 70 000 р.);
2. Широкий диапазон вкладываемой в разряд мощности;
3. Простота и надежность конструкции;
4. Компактные габаритные размеры.

**Работа выполнена при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований, проект № 14-02-31242 мол_а.**

Библиографический список

1. Генератор плазмы тлеющего разряда с жидким электролитным катодом / *Тазмеев А.Х., Тазмеев Х.К.* // Патент № 2255436 Россия, МПК Н 05 Н 1/24, 1/34. - 2003135465/06; Заявлено **04.12.2003**, опубл. **27.06.2005**. Бюл. № 18;
2. URL: <http://www.plasma.de>.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ ЛЕКЦИИ ШКОЛЫ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ.....	5
Oleg Petrov, Mikhail Vasiliev, Andrey Zobnin, Igor Samoylov, Yuri Lebedev, Svetlana Ermolaeva, Elena Sysolyatina, Boris Naroditsky, Tetsuji Shimizu, Evgeny Naumov, Gregor Morfill, Anatoly Grigoriev, Vladimir Fortov, Alexander Gintsburg	
Cold Atmospheric Plasma Sources, Plasma Diagnostics and Plasma Effects at Medical and Biological Applications.....	6
Choukourov A., Samokhina M., Melnichuk I., Solař P., Steinhartová T., Polonskyi O., Hanuš J., Kousal J., Kylián O., Slavínská D., Biederman H.	
Plasma-based nano-structuring of surfaces.....	7
Батанов Г.М., Коссый И.А.	
Импульсные микроволновые разряды в порошковых смесях. Состояние, проблемы, перспективы	12
Руденко К.В., Орликовский А.А.	
Плазмостимулированное атомно-слоевое осаждение в технологиях создания структур нанoeлектроники	14
Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Каральник В.Б., Петряков А.В., Ермолаева С.А., Сысолятина Е. В.	
Электрофизическое воздействие заряженных частиц плазмы на микроорганизмы	18
Титов В.А.	
Плазмохимические процессы, инициируемые газовыми разрядами в контакте с жидкостями	19
Рыбкин В.В., Бобкова Е.С.	
Разряды атмосферного давления в процессах очистки воды	22
Гильман А.Б., Демина Т.С., Акопова Т.А., Зеленецкий А.Н.	
Модифицирование хитозана методами химии высоких энергий	23
Мессерле В.Е., Устищенко А.Б.	
Использование плазменно-топливных систем на пылеугольных тепловых электростанциях Казахстана	28
Амиров И.И., Изюмов М.О., Наумов В.В.	
Ионное - и ионно-химическое травление пленок металлов в плотной плазме ВЧ индукционного разряда	32
Секция 1 КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	35
Архипенко В.И., Кириллов А.А., Сафронов Е.А., Симончик Л.В., Мигун А.Н., Чернухо А.П.	
Экспериментальное и теоретическое исследование конверсии этанола в тлеющем разряде атмосферного давления	36
Баринов С.М., Ефремов А.М.	
Кинетика роста и плазменной деструкции пленок, осаждаемых в тлеющем разряде в метане.....	40
Бобкова Е.С., Краснов Д.С., Рыбкин В.В.	
Особенности сравнения энергетической эффективности плазмохимических реакторов для очистки воды от органических загрязнений.....	44

Lebedev Yu.A., Shakhatov V.A., Lacoste A., Bechu S. Study of the vibrational distribution function of the hydrogen molecule in the ground state $X^1S_g^+$ in gas discharges	47
Лебедев Ю.А., Татаринов А.В., Титов А.Ю., Эпштейн И.Л., Крашевская Г.В., Юсупова Е.В. О применимости метода оптической актинометрии в сильно неоднородной микроволновой плазме	51
Лебедев Ю.А., Эпштейн И.Л., Шахатов В.А., Юсупова Е.В., М.Ю. Яблоков, А.Н. Щеголихин, Н.М. Сурин Исследование эмиссионных спектров и продуктов СВЧ разряда в жидких C7-C16 углеводородах	53
Субботкина И.Н., Наумова И.К. Процессы деструкции дисперсных красителей в водных растворах под действием диафрагменного разряда	55
Tatarinov A.V., Epstein I.L., Gavrilović M., Jovićević S., Konjević N., Lebedev Yu.A. A homogeneous plasma column in argon generated by the microwave resonator	57
Годнев Е. М., Шабдаров С. С., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М. Электрофизические параметры и спектральный состав плазмы тлеющего разряда в BCl_3	59
Гущин А.А., Козлов А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В. Деструкция паров фенола в диэлектрическом барьерном разряде	62
Холодкова Н.В., Холодков И.В. Влияние внешних параметров разряда на рекомбинацию атомов $O(^3P)$ на поверхности алюминия в плазме кислорода	64
Холодков И.В., Холодкова Н.В., Неустроев А.В. Температурная зависимость вероятности рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в области положительного столба тлеющего разряда в плазме кислорода	66
Гущин А.А., Шулык В.Я., Гусев Г.И., Извекова Т.В. Исследование процессов очистки воды от хлорорганических соединений в диэлектрическом барьерном разряде	68
Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В. Деструкция красителя активного фиолетового 4К под действием разряда, инициируемого в объеме раствора электролита	71
Сироткин Н.А., Титов В.А. Экспериментальное исследование и молекулярно-динамическое моделирование переноса компонентов электролитного катода в плазму тлеющего разряда	75
Баринов С.М., Ефремов А.М., Кучумов А.А. О влиянии состава смеси $CN_4 + Ar$ на параметры плазмы и кинетику плазменной полимеризации в условиях тлеющего разряда постоянного тока	79
Григорьян Г.М., Кочетов И.В. Динамика состава активной среды электроразрядного СО-лазера	83
Хлюстова А. В., Марфин Ю. С. Оценки выходов гидроксил-радикалов при воздействии тлеющего и диафрагменного разрядов на водные растворы	86

Хлюстова А. В., Купчинская Н. Е., Хомякова Н. С. Оценки выходов и скоростей генерации ОН радикалов и сольватированных электронов в воде при действии тлеющего разряда атмосферного давления.....	89
Бобкова Е.С., Шишкина А.И., Рыбкин В.В. Проблема сравнения энергетической эффективности разрядов атмосферного давления, используемых для очистки водных растворов органики.....	92
Исакина А.А., Бобкова Е.С., Ольхова Е.О., Костылева А.Н., Правидов А.В., Орехов А.А. Разложение сульфонола под действием тлеющего разряда постоянного тока при различных параметрах разряда	96
Исакина А.А., Бобкова Е.С., Шишкина А.И., Кузнец Н., Морев А.М. Закономерности деструкции фенола под действием диэлектрического барьерного разряда в кислороде	99
Клюшкин А.А., Ефремов А.М. Параметры и состав плазмы HBr и бинарных смесей HBr + Ar, He, N₂ в условиях ВЧ индукционного разряда	101
Вагин Н.П., Кочетов И.В., Напартович А.П., Юрышев Н.Н. Исследование воспламенения водородно-кислородных смесей с использованием химического генератора синглетного кислорода	105
Кочетов И.В., Напартович А.П., Петрушевич Ю.В., Старостин А.Н., Таран М.Д. Влияние квантовых поправок к константам скоростей реакций на время теплового воспламенения водородно-воздушных смесей.....	109
Гриневич В.И., Любимов В.А., Кувыкин Н.А. Очистка воды от нефтепродуктов в диэлектрическом барьерном разряде.....	113
Гриневич В.И., Любимов В.А., Кувыкин Н.А. Применение диэлектрического барьерного разряда для очистки сорбентов от нефтепродуктов	115
Моргунов А.В., Мурин Д.Б., Пивоваренок С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М. Спектральные исследования плазмы ВЧ разряда дифтордихлорметана при травлении арсенида галлия	119
Николенко Н.В., Захаров Р.И., Калашникова А.Н., Пивоваров А.А. Обработка растворов NaCl низкотемпературной контактной плазмой тлеющего разряда: термодинамический и кинетический анализ	122
Овцын А.А., Ефремов А.М., Мурин Д.Б. Кинетика нейтральных частиц и вероятности гетерогенной гибели атомов хлора и водорода в плазме смеси HCl+He.....	126
Пивоваренок С.А., Мурин Д.Б., Дунаев А.В., Ваяшов И.А. Кинетика травления GaAs в плазме CCl₂F₂ и его смеси с Ar	130
Силкин С.В. Кинетика разрушения графитового электрода в подводном торцевом разряде	133
Ситанов Д.В., Кашин В.В. Кинетика рекомбинации атомов в плазме хлора на образцах кремния.....	137

Секция 2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	141
Коновалов А.С., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Смирнов С.А.	
Моделирование разряда пониженного давления в азоте над водным катодом	142
Шибаетов С.А., Кадников Д.В., Смирнов С.А.	
Концентрации и потоки активных частиц тлеющего разряда в аргоне	146
Шутов Д.А., Коновалов А.С., Дроник В.Д., Смирнов С.А.	
Моделирование разряда атмосферного давления над водными растворами сульфенола	150
Абдуллин И. Ш. , Желтухин В.С., Шнейдер М.Н. , Чебакова В.Ю.	
Математическая модель нестационарного ВЧЕ-разряда в аргоне.....	154
Шумилов А.С., Амиров И.И.	
Моделирование морфологии поверхности при низкоэнергетическом ионном распылении в аргонной плазме.....	156
Титов В.А., Сироткин Н.А.	
Химические процессы в плазме тлеющего разряда атмосферного давления в присутствии продуктов распыления электролитного катода	160
Григорьев Ю.Н., Горобчук А.Г.	
Моделирование плазмохимического травления кремния в смеси CF_4/H_2.....	164
 Секция 3 ПОРОШКИ, ПЛЕНКИ, ПОКРЫТИЯ, МОДИФИКАЦИЯ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ В ПЛАЗМЕ (ВКЛЮЧАЯ НАНОТЕХНОЛОГИИ), СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. ПЛАЗМЕННАЯ МЕДИЦИНА И БИОЛОГИЯ	169
Федирчик И.И., Недыбалюк О.А., Черняк В.Я., Вэргун Л.Ю., Орловская С.Г., Шкоропада М.С., Мартыш Е.В.	
Влияние заряженных частиц на поверхностное натяжение жидкостей	170
Черняк В.Я., Недыбалюк О.А., Юхименко В.В., Демчина В.П., Колган В.В., Мартыш Е.В., Клочок Н.В.	
Плазменно-каталитическое реформирование биоэтанола.....	173
Джбали К.А., Титов В.А., Шикова Т.Г.	
Модифицирование поверхности арамидных пленок в плазме кислорода и аргона	176
Джбали К.А., Титов В.А., Шикова Т.Г.	
Модифицирование арамидных нитей в плазме пониженного давления в кислороде и аргоне	180
Джбали К.А., Шикова Т.Г., Титов В.А., Василькин Д. П.	
Кинетика образования газообразных продуктов при воздействии плазмы на арамидные пленки и нити.....	184
Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.	
Модификация термостойких синтетических волокон в низкотемпературной плазме для использования в полимерных композитах.....	187
Ильницкая А.В., Синёва Е.Л.	
Особенности влияния на здоровье аэрозолей, образующихся при плазмохимических и плазмодуговых технологиях	190
Осипов А.К., Смолянов Н.А., Гурвич Л.Г., Окина Е.В., Ускова Е.Н., Полянский Р.А.	
Изучение коррозионного поведения TiCN покрытий на стали 08X18H10T	193

Смоланов Н.А., Кяшкин В.М., Мишкин В.П., Неверов В.А. Структура пылевых (сажевых) структур из плазмы дугового разряда, осажденных на охлаждаемых стенках вакуумной камеры	195
Яблоков М.Ю., Шевченко В.Г., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Диэлектрические свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных в разряде постоянного тока	199
Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Определение толщины модифицированного слоя пленки ПТФЭ, обработанной в тлеющем разряде	203
Кирнос И.В., Чусов С.А., Гельчинский Б.Р., Ильиных С.А., Чачин А.И. Проблемы и перспективы освоения сверхзвукового плазменного напыления композиционных материалов.....	205
Сергеева Е.А., Костина К.Д. Влияние плазменной модификации на адгезионную способность арамидных волокон.....	207
Кулевцов Г.Н., Чижевский А.А., Шатаева Д.Р. Плазмохимическая обработка кремнийорганическими соединениями кожаного материала из овчины	210
Моссэ А.Л., Никончук А.Н., Савчин В.В. Переработка токсичных медико-биологических отходов и отходов производства медицинских препаратов в плазменных устройствах	212
Сабирзянова Р.Н., Красина И.В. Придание гидрофильных свойств текстильным материалам применением низкотемпературной плазмы пониженного давления	214
Смирнова К.В., Шикова Т.Г. Обработка пленок полипропилена в послесвечении разряда атмосферного давления в воздухе.....	216
Сурнин А.А., Смирнов С.А., Иванов А.Н. Масс-спектральные исследования модификации поликарбоната в плазме кислорода.....	220
Холодкова Н.В., Холодков И.В., Перова Е.И. Рекомбинация атомов кислорода на поверхности пленок алюминия, полученных методом термического испарения в вакууме.....	223
Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б. Получение углеродных наноструктур при использовании плазмотрона постоянного тока.....	225
Козлов А.С., Кузьмичева Л.А., Титов В.А., Липатова И.М., Мезина Е.А., Шикова Т.Г. Модифицирование полипропилена в плазменно-растворных системах.....	229
Никитин Д.И. Плазмохимическое модифицирование волокнистых материалов в послесвечении разряда атмосферного давления	233
Титова Ю.В., Стокозенко В.Г., Титов В.А. Плазменно-растворная модификация природных целлюлозосодержащих материалов: возможности и перспективы.....	236

В.Н. Василец, А.Б. Шехтер	
Синергетика и терапевтические эффекты смеси газов, образующихся в высокотемпературной плазме	240
Андреев В.В.	
Исследование морфологии и микроструктуры плёнок на основе кремнийорганических лаков и эмалей на поверхности текстолита в зоне его электрического пробоя	242
Дунаев А.В., Алякин Д.А.	
Исследование поверхности GaAs после плазменного травления в смесях HCl/Ar, Cl₂/H₂ методом АСМ	245
Мурин Д.Б., Дунаев А.В., Пивоваренок С.А., Алякин Д.А.	
Исследование поверхности GaAs после травления в плазме фреона R12, методом АСМ.....	249
Пивоваров А.А., Фролова Л.А., Цепич Е.Г.	
Изучение системы Fe²⁺-SO₄²⁻-OH⁻ в условиях низкотемпературной неравновесной контактной плазмы	253
Гарифуллин А.Р., Скидченко Е.А., Абдуллин И.Ш.	
Модификация углеродного волокна обработкой высокочастотной низкотемпературной плазмой	255
Рентгеноструктурный анализ образа после различных видов обработки поверхности.....	257
Батанов Г.М., Борзосеков В.Д., Исакова Л.Д., Колик Л.В., Кончечков Е.М., Летунов А.А., Малахов Д.В., Миловит Ф.О., Образцова Е.А., Образцова Е.Д., Петров А.Е., Сарксян К.А., Скворцова Н.Н., Степахин В.Д., Харчев Н.К.	
Синтез микро- и наноструктур диборида титана с помощью микроволнового разряда в порошках титан-бор	259
Кузьмин И.А., Вашурин А.С., Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Пуховская С.Г.	
Плазмохимическая обработка поверхности полипропилена для иммобилизации металлофталоцианинов.....	261
Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В.	
Формирование тонких слоев оксида гафния для планарных и 3D-приборов наноэлектроники методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения	263
Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Щеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.	
Изменение свойств поверхности пленок сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом под воздействием разряда постоянного тока.....	266
Пискарев М.С., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.	
Адгезионные свойства пленок полифторолефинов, модифицированных в разряде постоянного тока.....	269
Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Сурин Н.М., Щеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А.	
Модификация пленок сополимера тетрафторэтилена с перфторпропилвиниловым эфиром в разряде постоянного тока.....	271
Рогожин А.Е., Мяконьких А.В., Соснина А.Ю., Руденко К.В.	
Применение плазмы H₂ и NH₃ в процессах PEALD для формирования интерфейсного слоя в структурах с high-k диэлектриками	274

Сергеева О.В.

Плазмохимический синтез оксидных соединений кобальта из его водных растворов	276

Ситанов Д.В.

Изучение электропроводности сложных биологических структур на основе БАТ 279	

Скворцова Н.Н., Батанов Г.М., Борзосексов В.Д., Колик Л.В., Кончечков Е.М., Летунов А.А., Малахов Д.В., Милович Ф.О., Образцова Е.Д., Образцова Е.А., Петров А.Е., Рябикина И.Г., Сарксян К.А., Степахин В.Д., Харчев Н.К.

Синтез микро и нано частиц нитрида бора в плазменно-газовой фазе разряда иницируемого гиротроном в порошке молибден-диэлектрик.....	283

Сосновский С.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.

Плазменный синтез наноразмерных соединений РЗЭ.....	285

Васильева Т.М., Соколов И.В.

Применение электронно-пучковой плазмы для синтеза оксидов титана с улучшенной биосовместимостью.....	288

Наумов Е.В., Васильев М.М., Петров О.Ф., Сотченко В.С., Горбачёва А.Г., Ветошкина И.А., Синеговская В.Т., Каманина Л.А.

Модификация поверхности семян кукурузы и сои при их обработке низкотемпературной аргоновой плазмой атмосферного давления	292

Картаев Е.В., Аульченко С.М., Лукашов В.П., Ващенко С.П., Емелькин В.А.

Плазмохимический синтез тонкодисперсного порошка диоксида титана анатазной кристаллической модификации хлоридным методом.....	294

Секция 4 ОРГАНИЧЕСКИЙ И НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГАЗОФАЗНЫХ И ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ	299

Корнев Р.А., Мочалов Л.А., Сенников П.Г.

Исследование процессов восстановления тетрафторидов кремния и германия в водородной плазме.....	300

Корнев Р.А., Гусев А.В.

Исследование процессов восстановления тетрахлоридов кремния и германия в водородной плазме.....	303

Секция 5 ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ.....	305

Чернолуцкий Д.Л., Колган В.В., Черняк В.Я., Недыбалюк О.А., Юхименко В.В., Шаповал В.А., Соломенко Е.В., Якимов М.О.

Исследование скользящего вращающегося разряда атмосферного давления.....	306

Соломенко О.В., Калустова Д.О., Черняк В.Я., Лендел В.В., Недыбалюк О.А., Юхименко В.В., Присяжневич И.В., Мартыш Е.В., Шаповал В.А.
Tarchouna H.G., Bonifaci N., Aitken F., Shakhmatov V.A., Atrazhev V.M., Eloranta J., Jomni F.

Вторичный разряд поддерживаемый микроразмерным плазменным факелом	310

Двинин С.А., Довженко В.А., Синкевич О.А.

Ионизационно-полевая неустойчивость в высокочастотном разряде низкого давления.....	318

Кириллов А.А., Павлова А.В., Сафронов Е.А., Симончик Л.В., Дудчик Н.В.

Биоцидные компоненты плазменных струй тлеющего разряда на постоянном токе 322	

Летунов А.А., Скворцова Н.Н., Харчев Н.К., Малахов Д.В., Рябикина И.Г., Соколов А.С., Тройнов В.И., Зимин А.М.	
Использование атомных и молекулярных спектров для диагностики разрядов, инициируемых гиротроном в порошках металл-диэлектрик	326
Мавлюдов Т.Б., Шахатов В.А.	
Исследования импульсно – периодического разряда в воздухе при низких давлениях.....	328
Рябикина И.Г., Летунов А.А., Харчев Н.К., Скворцова Н.Н.	
Оценка эволюции температуры в микроволновых разрядах в порошках Mo-B и Mo-BN по континууму оптических спектров.....	330
Иванов В.В., Скворцов В.В., Иншаков С.И., Рожков А.Ф., Шахатов В.А.	
Исследование методами эмиссионной спектроскопии функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекулы углерода в электронно-возбужденном состоянии $d^3\pi_g$ в газовом разряде в сверхскоростном потоке смеси воздуха с пропаном	332
Шутов Д.А., Коновалов А.С., Правидов А.В., Орехов А.А.	
Электрофизические и оптические характеристики тлеющего разряда постоянного тока над водными растворами лаурилсульфата натрия	335
Колокольцев В.Н., Боровицкая И.В., Силин П.В., Никулин В.Я., Перегудова Е.Н.	
Импульсный плазмохимический реактор на основе установки «Плазменный фокус».....	339
Зимаков В.П., Кузнецов В.А., Соловьев Н.Г., Шемякин А.Н., Шилов А.О., Якимов М.Ю.	
Новые возможности генерации стационарной плазмы с помощью лазеров ближнего ИК-диапазона	342
Андреев В.В., Васильева Л.А.	
Исследование энергетической цены синтеза озона в ячейках диэлектрического барьерного разряда.....	348
Балмашнов А.А., Калашников А.В., Калашников В.В., Степина С.П., Умнов А.М.	
Электродинамические характеристики ЭЦР инжектора плазмы CERA-RI-2	351
Балмашнов А.А., Калашников А.В., Калашников В.В., Степина С.П., Умнов А.М.	
Влияние стохастических процессов на ЭЦР нагрев в генераторе рентгеновского излучения CERA-RX(C)	353
Баринев С.М.	
Программно-аппаратный комплекс для диагностики параметров плазмы и кинетики процессов полимеризации в метане.....	355
Григорьян Г.М., Ткаченко Т.Л.	
Процессы хемоионизации в послесвечении низкотемпературной плазмы	359
Григорьян Г.М., Дятко Н.А., Кочетов И.В.	
Исследование радиального распределения концентрации метастабильных атомов аргона в тлеющем разряде. Определение коэффициента отражения	361
Вавилин К.В., Кралькина Е.А., Неклюдова П.А., Павлов В.Б., Чжао Ч.	
Новая модификация ВЧ разряда – гибридный разряд	365
Вавилин К.В., Кралькина Е.А., Козлов Г.П., Неклюдова П.А., Никонов А.М., Павлов В.Б., Петров А.К.	
Влияние величины индукции внешнего магнитного поля на пространственное распределение зондового ионного тока насыщения	369

Гостев В.А., Лехто Э.Г., Стефанович Г.Б.	
Плазменный генератор активных форм кислорода	372
Кралькина Е.А., Павлов В.Б., Вавилин К.В., Плаксин В.Ю., Неклюдова П.А., Петров А.К.	
ВЧ разряд при атмосферном давлении, возможности его использования для поверхностной модификации материалов.....	375
Тазмеев Х.К., Тазмеев А.Х.	
Газовый разряд с жидким электролитным катодом в режиме возникновения контрагированных каналов	379
Акишев Ю.С., Апонин Г.И., Грушин М.Е., Каральник В.Б., Кочетов И.В., Петряков А. В., Трушкин Н.И.	
Измерение параметров плазмы в сильноточном ДБР в смесях He+Ar, He+Xe.....	382
Пелипасов О.В., Заякина С.Б., Максимов А. Ю., Путьмаков А.Н.	
Определение параметров СВЧ плазмы в поле TE₁₀ волны, возбуждаемой магнетроном с частотой 2,45 ГГц	386
Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Пелипасов О.В., Купцов А.В.	
Плазменные источники, применяемые в атомно-эмиссионном спектральном анализе	391
Кадников Д.В., Иванов А.Н., Смирнов С.А.	
Исследование влияния продуктов травления пленки полиэтилена на параметры неравновесной плазмы воздуха	396
Мавлюдов Т.Б.	
Динамика факельного коронного разряда при атмосферном давлении	400
Секция 6 ГЕНЕРАТОРЫ ПЛАЗМЫ И ДИАГНОСТИКА РЕАГИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЫ.....	403
Хубатхузин А.А., Абдуллин И.Ш., Христолюбова В.И.	
Анализ физико-механических характеристик деталей спиральных насосов при обработке ВЧ плазмой пониженного давления, анодированием и эпиламинированием.....	404
Анжауров А.А., Ситанов Д.В.	
Плазменная визуализация механических дефектов конструкционных элементов промышленных установок.....	407
Дериземля А.Н., Крышталь П.Г., Малыхин Д.Г., Радченко В.И., Широков Б.М.	
Водородное восстановление кремния из SiCl₄ в индукционном ВЧ-разряде.....	409
Двинин С.А., Буслеев Н.И.	
О свойствах высокочастотного разряда индуктивного в металлической вакуумной камере	412
Филатов И.Е., Сурков Ю.С., Никифоров С.А.	
Действие импульсного пучка электронов на ароматические хлорсодержащие соединения в слое адсорбента.....	416
Кузнецов Д.Л., Филатов И.Е., Уварин В.В., Сурков Ю.С., Никифоров С.А., Угодников Г.Г., Хохлов К.О.	
Использование стримерной короны для плазмохимической конверсии сероуглерода в воздухе	420

Лукиященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Шевченко В.Н., Умбеткалиев К.А. Экспериментальные исследования двухкамерного электродугового плазмотрона линейной схемы и выбор его оптимальных технологических параметров	424
Маланичев В. Е., Малашин М. В., Мошкунов С. И., Хомич В. Ю. Реактор на основе диэлектрического барьерного разряда для проведения плазмохимических реакций.....	428
Мессерле В.Е., Моссэ А.Л. , Устименко А.Б. Термическая переработка медико-биологических отходов в плазменной камерной печи	431
Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Ушанов В.Ж., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г. Формирование наноглеродных материалов в электродуговом плазмотроне	435
Наумова И.К., Субботкина И.Н., Травин Н.В. Повышение биологической активности воды под действием подводного торцевого разряда	439
Захаров Р.И., Земцов В.В., Пивоваров А.А., Николенко Н.В. Применение обработанных плазмой водных растворов хлорида натрия для беления целлюлозосодержащих материалов.....	441
Азанова А.А., Гришанова И.А., Абдуллин И.Ш. Модификация текстильных материалов потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления.....	444
Васильев М.Н., Мясников В.А., Аунг Тун Вин Электронно-пучковая плазма в замкнутом объеме: генерация, свойства, приложения	447
Бесов А.С., Люлюкин М.Н., Воронцов А.В. Оптимизация параметров коронного разряда и его комбинирование с каталитическими модулями для задач очистки воздуха.....	451
Богданов П.В., Шутов Д.А., Иванов А.Н. Недорогой малогабаритный генератор плазмы атмосферного давления для активации и очистки поверхностей различных материалов.....	455

Авторский указатель

Aitken F.	314	Вавилин К.В.	365, 369, 375	Исхакова Л.Д.	259
Atrazhev V.M.	314	Вагин Н.П.	105	Кадников Д.В.	146, 396
Bechu S.	47	Ваняшов И.А.	130	Калашников А.В.	351, 353
Biederman H.	7	Василец В.Н.	240	Калашников В.В.	351, 353
Bonifaci N.	314	Васильев М.М.	292	Калашникова А.Н.	122
Choukourov A.	7	Васильев М.Н.	447	Калустова Д.О.	310
Eloranta J.	314	Васильева Л.А.	348	Каманина Л.А.	292
Epstein I.L.	57	Васильева Т.М.	288	Каральник В.Б.	18, 382
Ermolaeva Svetlana	6	Василькин Д. П.	184	Карпенко Е.И.	435
Fortov Vladimir	6	Вашурин А.С.	261	Картаев Е.В.	294
Gavrilović M.	57	Ващенко С.П.	294	Кашин В.В.	137
Gintsburg Alexander	6	Ветошкина И.А.	292	Кечекьян А.С.	269
Grigoriev Anatoly	6	Воронцов А.В.	451	Кириллов А.А.	322, 36
Hanuš J.	7	Вэргун Л.Ю.	170	Киринос И.В.	205
Jomni F.	314	Гарифуллин А.Р.	255	Клочок Н.В.	173
Jovićević S.	57	Гельчинский Б.Р.	205	Клюшкин А.А.	101
Konjević N.	57	Гильман А.Б.	23, 187, 199,	Козлов А.А.	62
Kousal J.	7		203, 266, 269,	Козлов А.С.	229
Kylián O.	7		271	Козлов Г.П.	369
Lacoste A.	47	Годнев Е. М.	59	Колган В.В.	173, 306
Lebedev Yu.A.	6, 47, 57	Горбачёва А.Г.	292	Колик Л.В.	259, 283
Melnichuk I.	7	Горобчук А.Г.	164	Колокольцев В.Н.	339
Morfill Gregor	6	Гостев В.А.	372	Коновалов А.С.	142, 150, 335
Naroditsky Boris	6	Григорьев Ю.Н.	164	Кончевых Е.М.	259, 283
Naumov Evgeny	6	Григорьян Г.М.	83, 359, 361	Корнев Р.А.	300, 303
Petrov Oleg	6	Гриневич В.И.	62, 113, 115	Коссый И.А.	12
Polonskyi O.	7	Гришанова И.А.	444	Костина К.Д.	207
Samokhina M.	7	Грушин М.Е.	18, 382	Костылева А.Н.	96
Samoylov Igor	6	Гурвич Л.Г.	193	Кочетов И.В.	83, 105, 109,
Shakhatov V.A.	47, 314	Гусев А.В.	303		361, 382
Shimizu Tetsuji	6	Гусев Г.И.	68	Кралькина Е.А.	365, 369, 375
Slavínská D.	7	Гущин А.А.	62, 68	Красина И.В.	214
Solař P.	7	Двинин С.А.	318, 412	Краснов Д.С.	44
Steinhartová T.	7	Демина Т.С.	23	Крашевская Г.В.	51
Sysolyatina Elena	6	Демчина В.П.	173	Крышталь П.Г.	409
Tarchouna H.G.	314	Дериземля А.Н.	409	Кувыкин Н.А.	113, 115
Tatarinov A.V.	57	Джбааи К.А.	176, 180, 184	Кузнец Н.	99
Vasiliev Mikhail	6	Довженко В.А.	318	Кузнецов А.А.	187, 199, 203,
Zobnin Andrey	6	Дроник В.Д.	150		266, 269, 271
Абдуллин И.Ш.	444, 154, 255,	Дудчик Н.В.	322	Кузнецов В.А.	342
	404	Дунаев А.В.	59, 119, 130,	Кузнецов Д.Л.	420
Азанова А.А.	444		245, 249	Кузьмин И.А.	261
Акишев Ю.С.	382, 18	Дятко Н.А.	361	Кузьмичева Л.А.	261, 71, 229
Акопова Т.А.	23	Емелькин В.А.	294	Кулевцов Г.Н.	210
Алякин Д.А.	245, 249	Ермолаева С.А.	18	Купцов А.В.	391
Амиров И.И.	32, 156	Ефремов А.М.	40, 59, 79,	Купчинская Н. Е.	89
Амиров Р.Х.	225		101, 119, 126	Кучумов А.А.	79
Андреев В.В.	242, 348	Желтухин В.С.	154	Кяшкин В.М.	195
Анжауров А.А.	407	Захаров Р.И.	122, 441	Лебедев Ю.А.	51, 53
Аношин Г.Н.	391	Заякина С.Б.	386, 391	Лендел В.В.	310
Апонин Г.И.	382	Зеленецкий А.Н.	23	Летунов А.А.	259, 283, 326,
Архипенко В.И.	36	Земцов В.В.	441		330
Аульченко С.М.	294	Зимаков В.П.	342	Лехто Э.Г.	372
Аунг Тун Вин	447	Зимин А.М.	326	Липатова И.М.	229
Балмашнов А.А.	351, 353	Иванов А.Н.	142, 220, 396,	Лукашов В.П.	294
Баринов С.М.	40, 79, 355		455	Лукьященко В.Г.	424, 435
Батанов Г.М.	12, 259, 283	Иванов В.В.	332	Любимов В.А.	113, 115
Бесов А.С.	451	Извекова Т.В.	62, 68	Люлюкин М.Н.	451
Бобкова Е.С.	22, 44, 92, 96,	Изюмов М.О.	32	Мавлюдов Т.Б.	328, 400
	99	Ильиных С.А.	205	Максимов А. Ю.	386
Богданов П.В.	455	Ильницкая А.В.	190	Маланичев В. Е.	428
Борзосекос В.Д.	259, 283	Иншаков С.И.	332	Малахов Д.В.	259, 283, 326
Боровицкая И.В.	339	Исакаев Э.Х.	225	Малашин М. В.	428
Буслеев Н.И.	412	Исакина А.А.	96, 99	Малиновская О.С.	203

Малыхин Д.Г.	409	Руденко К.В.	14, 263, 274	Федирчик И.И.	170
Маргыш Е.В.	170, 173, 310	Рыбкин В.В.	22, 44, 92	Филатов И.Е.	416, 420
Марфин Ю. С.	86	Рябкина И.Г.	283, 326, 330	Фролова Л.А.	253
Мезина Е.А.	229	Сабирзянова Р.Н.	214	Харчев Н.К.	259, 283, 326, 330
Мессерле В.Е.	28, 424, 431, 435	Савчин В.В.	212	Хлюстова А. В.	86, 89
Мигун А.Н.	36	Сарксян К.А.	259, 283	Холодков И.В.	64, 66, 223
Миловитч Ф.О.	259, 283	Сафронов Е.А.	322, 36	Холодкова Н.В.	64, 66, 223
Мишкин В.П.	195	Сачков В.И.	285	Хомич В. Ю.	428
Моргунов А.В.	119	Сенников П.Г.	300	Хомякова Н. С.	89
Морев А.М.	99	Сергеева Е.А.	207	Хохлов К.О.	420
Моссэ А.Л.	212, 431	Сергеева О.В.	276	Христоробова В.И.	404
Мочалов Л.А.	300	Силин П.В.	339	Хубатхузин А.А.	404
Мошкунев С. И.	428	Силкин С.В.	133	Цепич Е.Г.	253
Мурин Д.Б.	59, 119, 126, 130, 249	Симончик Л.В.	36, 322	Чачин А.И.	205
Мяконьких А.В.	263, 274	Синёва Е.Л.	190	Чебакова В.Ю.	154
Мясников В.А.	447	Синеговская В.Т.	292	Чернолуцкий Д.Л.	306
Напартович А.П.	105, 109	Синкевич О.А.	318	Чернухо А.П.	36
Наумов В.В.	32	Сироткин Н.А.	75, 160	Черняк В.Я.	170, 173, 310, 306
Наумов Е.В.	292	Ситанов Д.В.	137, 279, 407	Чжао Ч.	365
Наумова И.К.	55, 439	Скворцов В.В.	332	Чижевский А.А.	210
Неверов В.А.	195	Скворцова Н.Н.	259, 283, 326, 330	Чусов С.А.	205
Недыбалюк О.А.	170, 173, 310, 306	Скидченко Е.А.	255	Шабдаров С. С.	59
Неклюдова П.А.	365, 369, 375	Смирнов С.А.	142, 146, 150, 220, 396	Шавелкина М.Б.	225
Неустроев А.В.	66	Смирнова К.В.	216	Шаповал В.А.	310, 306
Никитин Д.И.	233	Смолянов Н.А.	193, 195	Шатаева Д.Р.	210
Никифоров С.А.	416, 420	Соколов А.С.	326	Шаталова Т.Б.	225
Николенко Н.В.	122, 441	Соколов И.В.	203, 288	Шахатов В.А.	53, 328, 332
Никонов А.М.	369	Соловьев Н.Г.	342	Шевченко В.Г.	199
Никончук А.Н.	212	Соломенко О.В.	310	Шевченко В.Н.	424
Никулин В.Я.	339	Соломенко Е.В.	306	Шемакин А.Н.	342
Образцова Е.А.	259, 283	Соснина А.Ю.	274	Шехтер А.Б.	240
Образцова Е.Д.	259, 283	Сосновский С.А.	285	Шибанев С.А.	146
Обходская Е.В.	285	Сотченко В.С.	292	Шикова Т.Г.	176, 180, 184, 216, 229
Овцын А.А.	126	Старостин А.Н.	109	Шилов А.О.	342
Окина Е.В.	193	Степахин В.Д.	259, 283	Широков Б.М.	409
Ольхова Е.О.	96	Степина С.П.	351, 353	Шишкина А.И.	92, 99
Орехов А.А.	335, 96	Стефанович Г.Б.	372	Шкоропато М.С.	170
Орликовский А.А.	14	Стокозенко В.Г.	236	Шмакова Н.А.	266, 271
Орловская С.Г.	170	Субботкина И.Н.	55, 439	Шнейдер М.Н.	154
Осипов А.К.	193	Сурин Н.М.	53, 271	Шулык В.Я.	68
Павлов В.Б.	365, 369, 375	Сурков Ю.С.	416, 420	Шумилов А.С.	156
Павлова А.В.	322	Сурнин А.А.	220	Шутов Д.А.	142, 150, 335, 455
Пелипасов О.В.	386, 391	Сысолятина Е. В.	18	Щеголихин А.Н.	53, 266, 271
Перегудова Е.Н.	339	Тазмеев А.Х.	379	Эпштейн И.Л.	51, 53
Перова Е.И.	223	Тазмеев Х.К.	379	Юрышев Н.Н.	105
Петров А.Е.	259, 283	Таран М.Д.	109	Юсупова Е.В.	51, 53
Петров А.К.	369, 375	Татаринев А.В.	51	Юхименко В.В.	173, 310, 306
Петров О.Ф.	292	Титов А.Ю.	51	Яблоков М.Ю.	53, 187, 199, 203, 266, 269, 271
Петрушевич Ю.В.	109	Титов В.А.	19, 75, 160, 176, 180, 184, 229, 236	Якимов М.Ю.	342
Петряков А.В.	382, 18	Титова Ю.В.	71, 236, 261	Якимов М.О.	306
Пивоваренок С.А.	59, 119, 130, 249	Ткаченко Т.Л.	359		
Пивоваров А.А.	122, 253, 441	Травин Н.В.	439		
Пискарев М.С.	266, 269, 271	Тройнов В.И.	326		
Плаксин В.Ю.	375	Трушкин Н.И.	382		
Полянский Р.А.	193	Уварин В.В.	420		
Правидов А.В.	96, 335	Угодников Г.Г.	420		
Присяжневич И.В.	310	Умбеткалиев К.А.	424		
Путьмаков А.Н.	386	Умнов А.М.	351, 353		
Пухова С.Г.	261	Ускова Е.Н.	193		
Радченко В.И.	409	Устищенко А.Б.	28, 424, 431, 435		
Рогожин А.Е.	263, 274	Ушанов В.Ж.	435		
Рожков А.Ф.	332				

**VII Международный симпозиум
по теоретической и прикладной
плазмохимии**

**XIV Школа по плазмохимии для молодых
ученых России и стран СНГ**

3 – 7 сентября 2014 г., Плёс, Россия

СБОРНИК ТРУДОВ

Подписано в печать 13.08.2014. Формат 60x84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л.17,44 Тираж 80 экз. Заказ №3649

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО "ИГХТУ"
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

