

О.О. Редкозубова

ИМПУЛЬСНАЯ АНОДНО-КАТОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МИКРООБРАБОТКА ПРИ НАЛИЧИИ ИЗОЛИРУЮЩИХ МАСОК¹

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

Электрохимическая микрообработка (ЭХМО) при наличии изолирующих слоев на анодной поверхности – перспективный метод получения рисунков (форм) при изготовлении печатных плат и других изделий электронной промышленности [1]. Использование изолирующих масок на обрабатываемой поверхности с целью повышения локализации химической и электрохимической обработки металлов – известный и широко применяемый метод обработки и микрообработки поверхности. Его развитие основано на совершенствовании состава резистивных слоев и методов их нанесения, а также методов обработки поверхности (физических, химических, электрохимических). Использование электрохимических методов вместо широко применяемых в настоящее время химических позволяет существенно повысить скорость обработки, расширить возможности управления процессом посредством регулирования тока или потенциала, снизить нагрузку на окружающую среду благодаря использованию растворов простых неорганических солей при температуре окружающей среды вместо концентрированных растворов окислителей и повышенных температур обработки (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика технологий химической и электрохимической микрообработок [1]

| Параметр | Химическая микрообработка (ХМО) | Электрохимическая микрообработка (ЭХМО) |
|--|--|--|
| Раствор | кислый или щелочной | нейтральный или разбавленный кислый / щелочной |
| Температура | 30 – 75°C (до 150°C)* | комнатная или умеренная |
| Операция | с использованием масок – изолирующих слоев | с использованием масок и без них |
| Скорость обработки | 6 – 75 мкм/мин (0,5 мкм/мин)* | по крайней мере в 10 раз выше, чем при ХМО |
| Проблемы, связанные с токсичностью и утилизацией отходов | высокий уровень нагрузки на окружающую среду | низкий или средний уровень нагрузки |

*Значения в скобках относятся к полупроводниковым материалам.

Однако использование ЭХМО при наличии изолирующих слоев приводит к возникновению ряда проблем, основными из которых являются равномерность скорости обработки в нормальном направлении и локализация травления. Кроме того, оно сдерживается недостаточной изученностью

¹Доклад на заседании Международной школы-семинара по прикладной электрохимии и электрическим методам обработки материалов «Петровские чтения» 25 апреля 2002 года.

механизмов, управляющих микро- и макрораспределением скоростей растворения. В силу тех же причин недостаточно используются широкие возможности импульсных методов электрохимической обработки и микрообработки. Ограниченное использование электрохимических методов микрообработки при частичной изоляции анодной поверхности масками, в частности импульсных, требует развития исследований в этом направлении.

В настоящей работе представлены результаты исследований, целью которых являлось изучение импульсной анодно-катодной обработки стали в хлоридном растворе и ее влияния на локализацию процесса растворения.

Использование импульсной анодно-катодной обработки было обосновано возможным эффектом усиления перераспределения скоростей растворения в случае различия поверхностных концентраций продуктов растворения C_S при травлении в нормальном направлении (C_S^h) и в области подтравливания под изоляцией (C_S^r) из-за особенностей гидродинамики [2–4]. Следовательно, если $C_S^h \approx 0$ (не отличается или слабо отличается от объемной концентрации продуктов растворения), а $C_S^r > 0$, то за период катодного импульса электроосаждение продуктов растворения (например, Fe (II) при обработке стали) в условиях анодно-катодной обработки будет происходить в большей степени на тех участках поверхности, где C_S выше, то есть в области подтравливания под изоляцией. Эффективность подобного метода увеличения локализации была показана ранее применительно к условиям микрообработки меди в нитратных растворах при наличии толстой изоляции [5].

При подобном методе обработки и микрообработки определяющим должно быть соотношение величин пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах (рис. 1). Очевидно, что такое соотношение должно быть больше единицы, иначе растворение не будет иметь место вовсе, но оно не должно быть и слишком высоким, так как в этом случае эффект может практически не проявляться. Влияние конкретных значений q_a/q_c (величин пропущенного заряда), плотностей тока анодного и катодного импульсов, а также их длительностей на скорость и локализацию (распределение скоростей растворения) исследовалось экспериментально, в результате чего были определены оптимальные условия применения импульсной анодно-катодной обработки при микрообработке стали в хлоридном растворе при спреерном обтекании с целью повышения локализации процесса растворения.

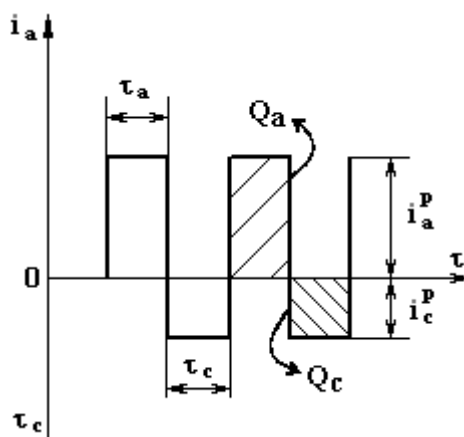


Рис. 1. Схема импульсного анодно-катодного тока: i_a^p – плотность тока в анодном импульсе; i_c^p – плотность тока в катодном импульсе; τ_a – длительность анодного импульса; τ_c – длительность катодного импульса.

Методика эксперимента

Изучение электрохимической микрообработки с применением импульсов противоположной полярности проводилось на системе малоуглеродистая сталь ($\rho = 7,9 \text{ г/см}^3$) – раствор 1М NaCl, pH = 1,0. Экспериментальное исследование осуществлялось при наличии макроскопической неоднородности на поверхности металла со следующими параметрами: $d = 393 \text{ мкм}$, $l = 753 \text{ мкм}$, $l' \sim 5 \text{ мкм}$ (где d – ширина прямоугольных отверстий активной поверхности, l – их длина, l' – толщина изоляции).

Для увеличения скорости растворения (интенсификации процесса) использовалась электродная установка с контролируемыми гидродинамическими условиями: неподвижный дисковый электрод со спреерным обтеканием. Конец спреера фиксировался на определенном расстоянии от поверхности электрода (~ 5 мм). Фиксирование расстояния осуществлялось посредством шкалы на штативе экспериментальной установки. С помощью центробежного насоса электролит прокачивался через спреер (рис. 2). В качестве источника тока (как постоянного, так и импульсного) использовался потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Параметры формы (глубина, подтравливание) определялись с помощью вертикального металлографического микроскопа МИМ-7 и профилографа-профилометра МЕ-10. Для определения величины пропущенного заряда применялся кулонометр ИРТ-1, а для измерения электропроводности – кондуктометр КЭЛ-1М2. С помощью микроскопа NEOFOT (Германия) были сделаны микрофотографии обработанной поверхности.

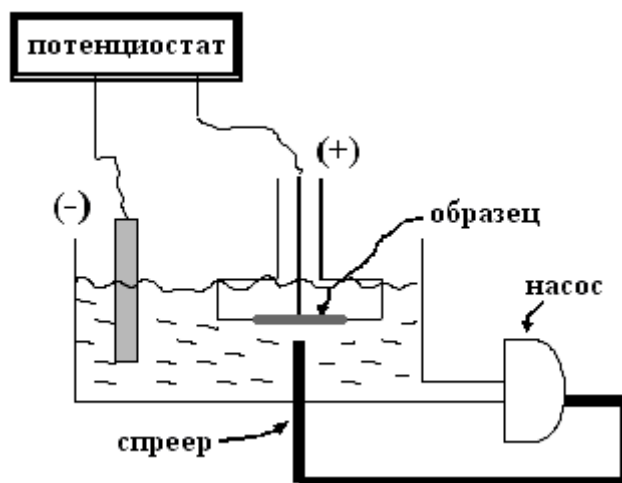


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

Первоначально для изучения системы малоуглеродистая сталь – 1М NaCl, pH = 1,0 были проведены эксперименты при постоянном токе. Растворение стали при наличии изолирующей маски в условиях ЭХМО постоянным током осуществлялось на одиночных отверстиях ($S_a = 0,003 \text{ см}^2$) и на серии из 16 отверстий ($S_a = 0,048 \text{ см}^2$) при скорости течения электролита через спреер $b = 1,2 \text{ л/мин}$, $T = 25^\circ\text{C}$ в гальваностатических условиях ($I = \text{const}$). При этом средняя начальная плотность тока i_{avg}^0 изменялась в ряду $0,5\text{--}20 \text{ А/см}^2$, а плотность пропущенного заряда Q_a варьировалась от 120 до 583 Кл/см^2 .

Импульсная анодно-катодная обработка малоуглеродистой стали проводилась на одиночных отверстиях ($S_a = 0,003 \text{ см}^2$) в растворе 1М NaCl, pH = 1,0 при $b = 1,2 \text{ л/мин}$, $i_a^P = 9\text{--}20 \text{ А/см}^2$, $i_c^P = 0\text{--}10 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 0,05\text{--}0,2 \text{ с}$, $Q_a = 83\text{--}500 \text{ Кл/см}^2$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Перед обработкой электроды выдерживались в растворе $\text{FeCl}_3 \sim 1 \text{ мин}$ для активации поверхности. Затем образцы промывались дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой и взвешивались. После обработки образцы снова промывались дистиллированной водой, высушивались фильтровальной бумагой и взвешивались для определения выхода по току (η). Затем с поверхности образцов удалялась изоляция (для этого образцы выдерживались в горячем растворе щелочи).

После удаления изоляции проводились измерения глубины травления h и подтравливания под изоляцией U с помощью металлографического микроскопа, определялся фактор травления $EF = h/U$. По полученным результатам строились зависимости EF от плотности тока i_{avg}^0 .

Результаты и их обсуждение

Результаты проведенных экспериментов показали, что при увеличении начальной плотности тока для определенных условий происходит значительное снижение подтравливания под изоляцией и увеличение глубины травления. Вследствие этого растет и локализация процесса растворения, харак-

теризующаяся величиной фактора травления EF (рис. 3). Из графика видно, что максимальная локализация для одиночных и серии отверстий наблюдается в области, близкой к анодной предельной плотности тока i_l^0 , определяемой достижением концентрации насыщения продуктов растворения в данном растворе. Как показано в [6], для исследованной электрохимической системы (Fe – 1М NaCl) в условиях вращающегося дискового электрода (ВДЭ) $i_l^0 / \sqrt{\omega} = 0,44 \text{ А}\cdot\text{с}^{1/2}/\text{см}^2$ (ω – частота вращения ВДЭ). Расчет по формулам, представленным в [7–10], показывает, что i_l^0 для использованных гидродинамических условий (спреерное обтекание со скоростью 1,2 л/мин) составляет $10 \text{ А}/\text{см}^2$.

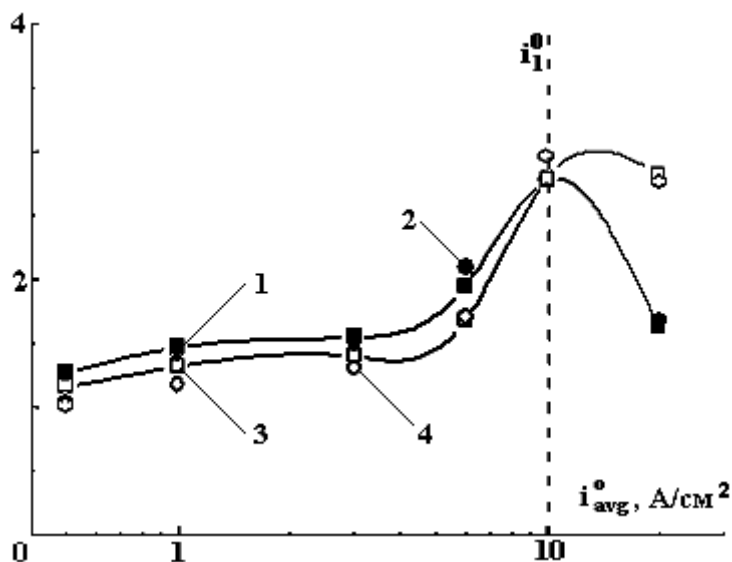


Рис. 3. Зависимость фактора травления EF^d (1, 3) и EF^l (2, 4) от начальной плотности тока i_{avg}^0 при ЭХМО стали в 1М NaCl, pH = 1,0 при $Q_a = 333 \text{ Кл}/\text{см}^2$ и $V_h = 1,2 \text{ л}/\text{мин}$ (одиночные (1, 2) и серия (3, 4) отверстий).

При низких плотностях тока ($0,5 \text{ А}/\text{см}^2$) растворение практически однородно – локализация растворения мала, $EF \sim 1$. В области предельных токов ($\sim 10 \text{ А}/\text{см}^2$) он возрастает до ~ 3 . При повышении плотности тока выше предельной фактор травления снова снижается, причем в меньшей степени для серии отверстий. При достижении предельной анодной плотности тока скорость растворения полностью контролируется ионным массопереносом, а замкнутые вихри, образующиеся в области подтравливания под изоляцией [4], затрудняют вынос продуктов растворения из обрабатываемой полости. В этих условиях возрастает сопротивление переносу именно в области подтравливания. Необходимо также отметить, что в области плотностей тока, превышающих предельную плотность тока, происходит снижение выхода по току до 70%, что говорит о переходе к диффузионному контролю реакции.

На рис. 4 представлены микрофотографии полученных поверхностей, которые также показывают, как изменяется локализация травления с ростом плотности тока: увеличение плотности тока до определенного предела, обусловленного гидродинамическими условиями, приводит как к повышению локализации, что уже отмечалось ранее, так и к увеличению скорости растворения. Другими словами, высокоскоростное растворение – это путь повышения локализации процесса. Однако увеличение начальной плотности тока имеет свой предел, обусловленный достижением предельной анодной плотности тока. А следовательно, имеет свой предел и увеличение локализации процесса растворения при данных гидродинамических условиях.

Наличие замкнутых вихрей в области подтравливания под изоляцией и, как следствие, накопление продуктов растворения в зоне обработки, как уже отмечалось выше, может быть эффективно использовано для повышения локализации растворения применением импульсной анодно-катодной обработки с определенными параметрами анодных и катодных импульсов.

Результаты, полученные при использовании анодно-катодной микрообработки, показывают, что при наличии катодной составляющей электроосаждение железа наблюдается как в области подтравливания под изоляцией, так и в нормальном направлении, где оно, однако, для приведенных

выше условий анодно-катодной обработки менее интенсивно. Так, по сравнению с обработкой при постоянном токе, проведенной в аналогичных условиях, подтравливание под изоляцией снижается более чем в 2 раза, а глубина травления \sim в 1,4 раза. При этом локализация процесса растворения растет и на малых глубинах увеличивается почти в 2 раза, а фактор травления достигает значения ~ 6 (рис. 5, табл. 2). Однако скорость растворения при этом падает за счет уменьшения глубины травления по сравнению с электрохимической микрообработкой (ЭХМО) при постоянном токе (с 103 до 66 мкм/мин).

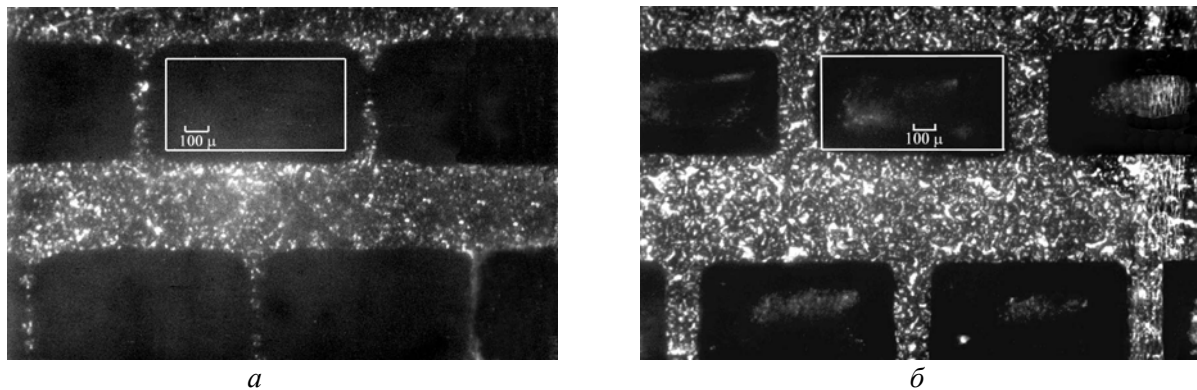


Рис. 4. Микрофотографии поверхности стали, обработанной при ЭХМО в 1М NaCl, pH = 1,0 при $Q_a = 333 \text{ Кл/см}^2$: а – $i_{avg}^0 = 0,5 \text{ А/см}^2$, $h = 81 \text{ мкм}$, $U_d = 68 \text{ мкм}$, $U_l = 76 \text{ мкм}$, $EF^d = 1,20$; $EF^l = 1,08$; $V_h = 7,3 \text{ мкм/мин}$; б – $i_{avg}^0 = 20 \text{ А/см}^2$, $h = 82 \text{ мкм}$, $U_d = 31 \text{ мкм}$, $U_l = 32 \text{ мкм}$, $EF^d = 2,74$; $EF^l = 2,64$; $V_h = 293 \text{ мкм/мин}$. Белые прямоугольники – исходные отверстия.

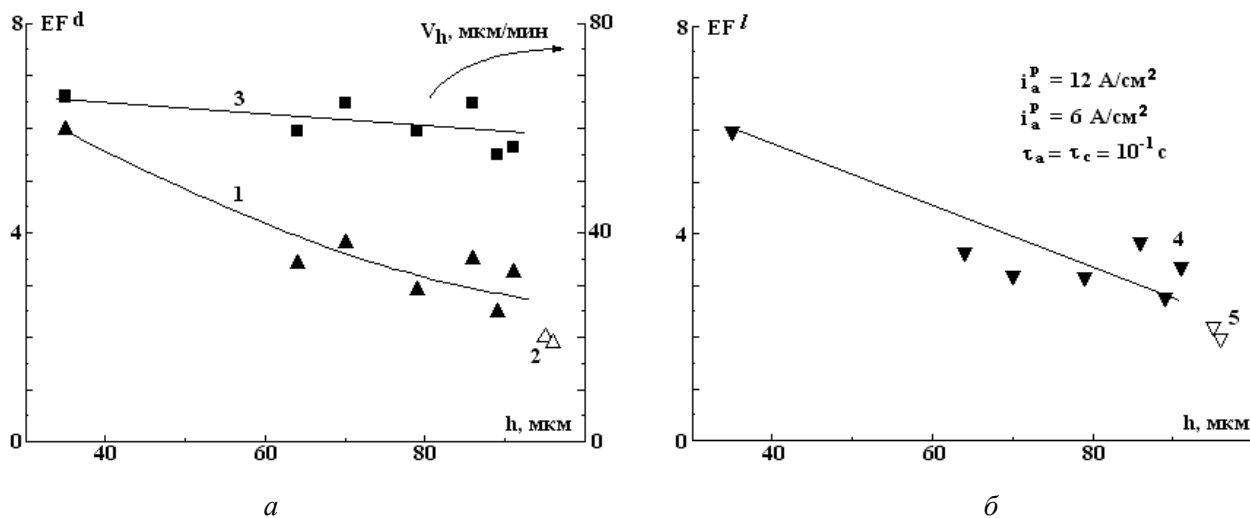


Рис. 5. Зависимость фактора травления EF^d (1), EF^l (4) и скорости растворения V_h (3) от глубины травления h при анодно-катодной обработке стали в 1М NaCl, pH = 1,0 $i_a^p = 12 \text{ А/см}^2$, $i_c^p = 6 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$ (большие одиночные отверстия) и при ЭХМО стали постоянным током в тех же условиях ($i_{avg}^0 = 6 \text{ А/см}^2$) – EF^d (2), EF^l (5).

Увеличение i_c^p , как и уменьшение, приводит к уменьшению локализации ЭХМО. Увеличение длительности анодного импульса при $\tau_c = \text{const}$ также приводит к уменьшению локализации. При уменьшении длительности импульсов $\tau_a = \tau_c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ значения EF падают – локализация уменьшается вследствие увеличения осаждения в нормальном направлении. При этом скорость травления снижается: при уменьшении длительности импульсов в 2 раза скорость V_h падает с ~ 63 до $\sim 42 \text{ мкм/мин}$ (при $i_c^p = 6 \text{ А/см}^2$, $Q_a = 333 \text{ Кл/см}^2$).

Исследование влияния конкретных величин соотношения пропущенного заряда в анодном и катодном импульсах, плотностей тока в анодном и катодном импульсах, а также их длительностей показало, что оптимальными условиями использования анодно-катодной обработки с целью повышения локализации процесса растворения являются следующие параметры: соотношение пропущенных зарядов в анодном и катодном импульсах ~ 2 ; средняя плотность тока в анодном импульсе близка к предельной анодной плотности тока, длительности анодного и катодного импульсов равны и составляют 0,1 с. Из полученных результатов можно заключить, что при данных геометрических и гидродинамических условиях системы оптимальными параметрами анодно-катодной обработки для получения высокой локализации являются: $i_a^P = 12 \text{ А/см}^2$, $i_c^P = 6 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$.

Таблица 2. Анодно-катодная обработка стали в 1М NaCl, pH = 1,0 при $b = 1,2 \text{ л/мин}$, $i_a^P = 12 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$

| Q_a , Кл/см ² | i_c^P , А/см ² | h , мкм | U_d , мкм | U_b , мкм | EF^d | EF^l | V_h , мкм/мин |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|
| 167 | 4,0 | 34 ± 2 | 20 ± 1 | 14 ± 4 | 1,69 ± 0,06 | 2,54 ± 0,78 | 64,2 |
| | 6,0 | 35 ± 6 | 7 ± 3 | 7 ± 3 | 5,96 ± 3,53 | 5,96 ± 3,53 | 66,0 |
| 333 | 0,1 | 94 ± 5 | 51 ± 4 | 45 ± 4 | 1,88 ± 0,16 | 2,11 ± 0,18 | 87,0 |
| | | 93 ± 6 | 54 ± 3 | 46 ± 2 | 1,72 ± 0,08 | 2,04 ± 0,09 | 86,1 |
| | 0,5 | 97 ± 1 | 58 ± 3 | 53 ± 2 | 1,69 ± 0,05 | 1,85 ± 0,08 | 89,8 |
| | 1,0 | 93 ± 3 | 52 ± 1 | 51 ± 3 | 1,79 ± 0,04 | 1,84 ± 0,11 | 86,1 |
| | 4,0 | 69 ± 5 | 36 ± 3 | 36 ± 2 | 1,93 ± 0,18 | 1,93 ± 0,09 | 64,5 |
| | | 79 ± 2 | 38 ± 2 | 33 ± 6 | 2,11 ± 0,07 | 2,45 ± 0,45 | 73,8 |
| | 6,0 | 70 ± 2 | 19 ± 5 | 22 ± 2 | 3,79 ± 0,85 | 3,17 ± 0,22 | 64,8 |
| | | 64 ± 2 | 20 ± 7 | 18 ± 2 | 3,40 ± 1,09 | 3,62 ± 0,59 | 59,3 |
| 417 | 4,0 | 91 ± 2 | 41 ± 4 | 48 ± 2 | 2,22 ± 0,19 | 1,90 ± 0,07 | 68,4 |
| | | 91 ± 2 | 42 ± 5 | 40 ± 1 | 2,20 ± 0,25 | 2,30 ± 0,05 | 68,4 |
| | 6,0 | 79 ± 3 | 27 ± 3 | 25 ± 2 | 2,90 ± 0,24 | 3,15 ± 0,18 | 59,4 |
| | | 86 ± 2 | 25 ± 3 | 23 ± 2 | 3,49 ± 0,35 | 3,84 ± 0,35 | 64,7 |
| 500 | 4,0 | 92 ± 2 | 49 ± 3 | 46 ± 1 | 1,90 ± 0,10 | 2,00 ± 0,02 | 56,8 |
| | | 95 ± 2 | 55 ± 1 | 54 ± 2 | 1,73 ± 0,01 | 1,76 ± 0,04 | 58,6 |
| | | 97 ± 3 | 54 ± 3 | 53 ± 3 | 1,80 ± 0,09 | 1,84 ± 0,11 | 59,9 |
| | 6,0 | 89 ± 2 | 36 ± 6 | 34 ± 10 | 2,49 ± 0,36 | 2,75 ± 0,74 | 54,9 |
| | | 91 ± 2 | 31 ± 11 | 27 ± 2 | 3,23 ± 1,25 | 3,34 ± 0,26 | 56,2 |

На рис. 6 приведена микрофотография обработанной анодно-катодными импульсами поверхности стали, демонстрирующая высокую локализацию процесса растворения.

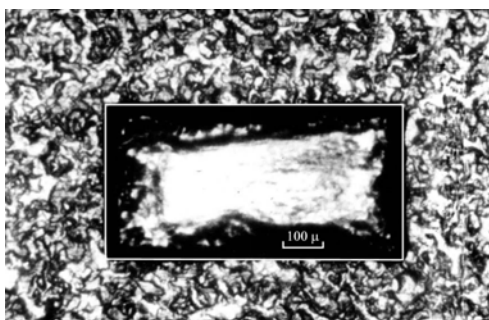


Рис. 6. Микрофотография поверхности большого одиночного отверстия, полученного при анодно-катодной обработке стали в 1М NaCl, pH = 1,0 при $i_a^P = 12 \text{ А/см}^2$, $i_c^P = 6 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$, $Q_a = 167 \text{ Кл/см}^2$; $h = 35 \text{ мкм}$, $U_d = U_l = 7 \text{ мкм}$, $EF^d = EF^l = 5,96$; $V_h = 66 \text{ мкм/мин}$. Белый прямоугольник – исходное отверстие.

С целью увеличения локализации растворения при сохранении высокой скорости процесса был применен метод комбинированной ЭХМО. Поскольку при анодно-катодной обработке значительное увеличение локализации наблюдалось именно на малых глубинах травления, было предложено вначале формировать полость посредством использования анодно-катодных импульсов, а затем проводить растворение при постоянном токе до необходимой глубины травления.

Для проведения комбинированной обработки выбраны оптимальные условия, отмеченные выше: плотность тока в анодном импульсе – 12 А/см^2 , в катодном – 6 А/см^2 , начальная анодная плотность тока при обработке постоянным током – 6 А/см^2 , длительности анодного и катодного импульсов равны и составляют $0,1 \text{ с}$. На рис. 6 представлены зависимости факторов травления и скорости растворения от доли анодно-катодной обработки в комбинированном методе ЭХМО, а также приведено сравнение с постоянным током и импульсной анодно-катодной обработкой.

Таблица 3. Комбинированная анодно-катодная обработка стали в 1 М NaCl , $\text{pH} = 1,0$ при $b = 1,2 \text{ л/мин}$, $i_a^p = 12 \text{ А/см}^2$, $i_c^p = 6 \text{ А/см}^2$, $i_{avg}^0 = 6 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$

| Q_{ac} Кл/см ² | γ | h , МКМ | U_d , МКМ | U_b , МКМ | EF^d | EF^l | V_h МКМ/МИН |
|--------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 333 | 0,1 | 108 ± 3 | 32 ± 5 | 33 ± 5 | $3,46 \pm 0,49$ | $3,33 \pm 0,43$ | 122,7 |
| | | 101 ± 6 | 30 ± 3 | 43 ± 3 | $3,35 \pm 0,31$ | $2,34 \pm 0,17$ | 114,8 |
| | 0,2 | 107 ± 2 | 26 ± 1 | 29 ± 8 | $4,17 \pm 0,12$ | $3,81 \pm 0,99$ | 118,9 |
| | 0,23 | 101 ± 3 | 27 ± 6 | 36 ± 7 | $3,97 \pm 1,04$ | $2,86 \pm 0,53$ | 112,2 |
| | 0,3 | 105 ± 9 | 25 ± 6 | 26 ± 3 | $4,34 \pm 0,98$ | $4,06 \pm 0,37$ | 114,1 |
| | | 102 ± 5 | 31 ± 1 | 36 ± 3 | $3,34 \pm 0,01$ | $2,85 \pm 0,25$ | 110,9 |
| | 0,5 | 99 ± 3 | 29 ± 5 | 19 ± 6 | $3,54 \pm 0,76$ | $5,65 \pm 0,76$ | 101,0 |
| | | 98 ± 3 | 26 ± 2 | 19 ± 6 | $3,82 \pm 0,19$ | $5,49 \pm 2,04$ | 100,0 |

$\gamma = \frac{q_{ac}}{q_{ac} + q_{dc}}$ – доля анодно-катодной обработки в комбинированной ЭХМО (q_{ac} – величина пропущенного анодного заряда при анодно-катодной ЭХМО; q_{dc} – величина пропущенного анодного заряда при ЭХМО постоянным током).

пропущенного анодного заряда при анодно-катодной ЭХМО; q_{dc} – величина пропущенного анодного заряда при ЭХМО постоянным током.

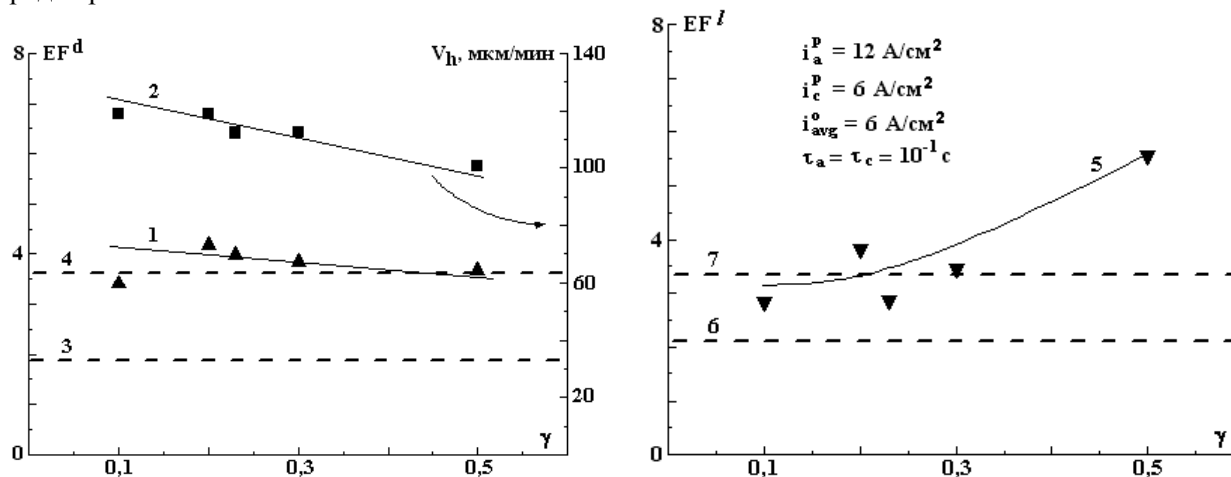


Рис. 7. Зависимость фактора травления EF^d (1), EF^l (5) и скорости растворения V_h (2) от доли анодно-катодной обработки γ при комбинированной ЭХМО стали в 1 М NaCl $\text{pH} = 1,0$ при $i_a^p = 12 \text{ А/см}^2$, $i_c^p = 6 \text{ А/см}^2$, $i_{avg}^0 = 6 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$. Пунктирные линии представляют собой EF^d (4), EF^l (7) при анодно-катодной обработке стали в 1 М NaCl $\text{pH} = 1,0$ при $i_a^p = 12 \text{ А/см}^2$, $i_c^p = 6 \text{ А/см}^2$, $\tau_a = \tau_c = 10^{-1} \text{ с}$ и EF^d (3), EF^l (6) при ЭХМО стали постоянным током в 1 М NaCl , $\text{pH} = 1,0$ при $i_{avg}^0 = 6 \text{ А/см}^2$ (одиночные отверстия).

Из полученных результатов (табл. 3, рис. 7) следует, что подтравливание под изоляцией снижается более чем в 3 раза: при ЭХМО постоянным током подтравливание составляет ~ 50 мкм, при комбинированном методе ~ 19 мкм, в то время как глубина и скорость травления практически не изменяются (~ 96 – 98 мкм и 100 мкм/мин соответственно). Оптимальные значения доли анодно-катодной обработки $\gamma \sim 0,3 - 0,5$.

Заключение

Результаты настоящих исследований показывают, что при определенных геометрических, электрохимических и гидродинамических параметрах импульсная анодно-катодная обработка может быть использована для повышения локализации растворения. Предложен метод комбинированной обработки, который обеспечивает возможность увеличения локализации растворения при сохранении высокой скорости процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Datta M., Romankiw L.T.* Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in the Electronics Industry // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. N 6.
2. *Alkire R., Deligianni H.* The Role of Mass Transport on Anisotropic Electrochemical Pattern Etching // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. N 5.
3. *Alkire R., Deligianni H., Ju J.-B.* Effect of Fluid Flow on Convective Transport in Small Cavities // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. N 3.
4. *Georgiadou M., Mohr R., Alkire R.C.* Local Mass-Transport in Two-Dimensional Cavities in Laminar Shear Flow // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. N 8.
5. *Редкозубова О.О., Келоглу О.Ю., Ющенко С.П., Дикусар А.И.* Локализация растворения при больших толщинах изолирующих масок в условиях электрохимической микрообработки меди в нитратных растворах // Электронная обработка материалов. 1999. № 5. С. 4–19.
6. *Kuo H.C., Landolt D.* Rotating Disk Electrode Study of Anodic Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media // Electrochim. Acta. 1975. Vol. 20. N 5.
7. *Давыдов А.Д.* Высокоскоростное катодное и анодное электрохимическое формообразование // Итоги науки и техники. Электрохимия. М., 1989. Т. 29.
8. *Chin D.-T., Chandran R.R.* Mass Transfer to an Impinging Jet Electrode // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. N 9.
9. *Chin D.-T., Tsang C.-H.* Ring Disk Electrodes with an Impinging Jet // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. N 9.
10. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М., 1972.

Поступила 27.06.2002

Summary

Electrochemical micromachining (ECMM) of photoresist-patterned mild steel has been carried out in 1M NaCl pH = 1,0. It is shown that pulse anodic-cathodic micromachining (etching) results in significant increasing of the Etch Factor: $EF \sim 3,0$ at direct current and $EF \sim 6,0$ at anodic-cathodic micromachining. New combined method of machining (anodic-cathodic machining + direct current) has been applied. Due to this method it is possible to increase localization of dissolution (EF) at maintaining high rate of process.

Н.Н. Григорьев, М.Ю. Кравецкий, Г.А. Пащенко, С.А. Сыпко, А.В. Фомин

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ БЕСКОНТАКТНОМ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ ПЛАСТИН

*Институт физики полупроводников НАН Украины,
Проспект науки, 45, Киев-28, 03028, Украина*

Введение

Химическое жидкостное полирование широко используется в электронной технике для получения плоских поверхностей [1–3]. Практически для каждого применяемого в технике материала разработаны конкретные травители и режимы травления. Из-за сложности физических процессов и многообразия технологических приемов полирования в литературе имеется небольшое количество работ, посвященных разработке физических и аналитических моделей процесса полирования металлов, полупроводников и диэлектриков [4–7]. Поэтому технология химико-механического жидкостного полирования является скорее искусством, чем наукой, так как отсутствует единый аналитический подход, позволяющий указать зависимость между физическими параметрами протекающих процессов. Ниже предлагается простая схема технологического эксперимента, которая позволяет связать профиль поверхности после полирования с физическими параметрами процессов, протекающими при полировании.

Методика эксперимента

Обрабатываемый образец находился в кассете, которая обеспечивала возможность движения образца в вертикальном направлении. Для ограничения доступа травителя к боковым граням образец изготавливался таким, что он целиком заполнял гнездо в кассете-держателе. Образец в кассете перед началом эксперимента шлифовали до совпадения плоскости образца с плоскостью полировальника (конструкция кассеты позволяла сохранить первоначальную плоскопараллельность образца), а затем устанавливали на полировальник на расстоянии от центра вращения, намного превышающем линейные размеры образца. В процессе обработки кассета с образцом оставалась неподвижной на вращающемся полировальнике.

При вращении полировальника между ним и образцом появляется зазор, заполненный травителем. Величина зазора и ее зависимость от линейной скорости полировальника оценивалась измерением электрического сопротивления слоя жидкости между полировальником и плоской металлической пластиной, вмонтированной в кассету вместо образца.

Эксперимент и результаты эксперимента

Ниже будет показано, что динамика формообразования поверхности разных материалов при их полировании по данной методике (для реакций растворения первого порядка) имеет общий характер. Поэтому в работе приводятся результаты исследования на монокристаллических пластинах NaCl, поскольку этот материал доступен и травильный раствор для его обработки не токсичен. В качестве растворяющего реагента применяли смесь воды и этилового спирта в пропорции 3:7, обеспечивающей сравнительно медленное растворение кристалла (опыты по измерению кинетических характеристик растворения при разной концентрации активной компоненты показывают линейную зависимость скорости растворения NaCl от концентрации воды); все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Проведенные измерения электрического сопротивления между образцом и полировальником показывают, что в процессе взаимного перемещения между ними отсутствует прямой контакт – возникает жидкостной зазор. Это является свидетельством того, что в нашем случае имеет место бесконтактное химико-гидродинамическое полирование. С увеличением скорости вращения полировальника происходит увеличение зазора от ~ 4 мкм при скорости движения 3 см/с, до ~ 11 мкм при скорости движения 12 см/с. Увеличение жидкостного зазора объясняется возникновением подъемной (флотационной) силы, которая возрастает с увеличением взаимной скорости перемещения [8]. Количественная оценка характера течения жидкости в зазоре показывает, что для описанных условий движение травителя в зазоре является ламинарным (число Рейнольдса в нашем случае $\sim 10^{-3}$).

Форма поверхности образца контролировалась профилометром-профилографом с точностью до 1 мкм. Профилограммы поверхности образцов снимались вдоль направления движения полировальника. Исследовалась динамика изменения формы поверхности образца при различных скоростях подачи травителя (в нашем случае растворителя) в пространство между обрабатываемой поверхностью и полировальником. На рис. 1, 2 приведены профилограммы исследуемых образцов; здесь ось X параллельна плоскости полировальника и совпадает с направлением полирования, по оси Y отложены величины отклонения профиля образца от горизонтали.

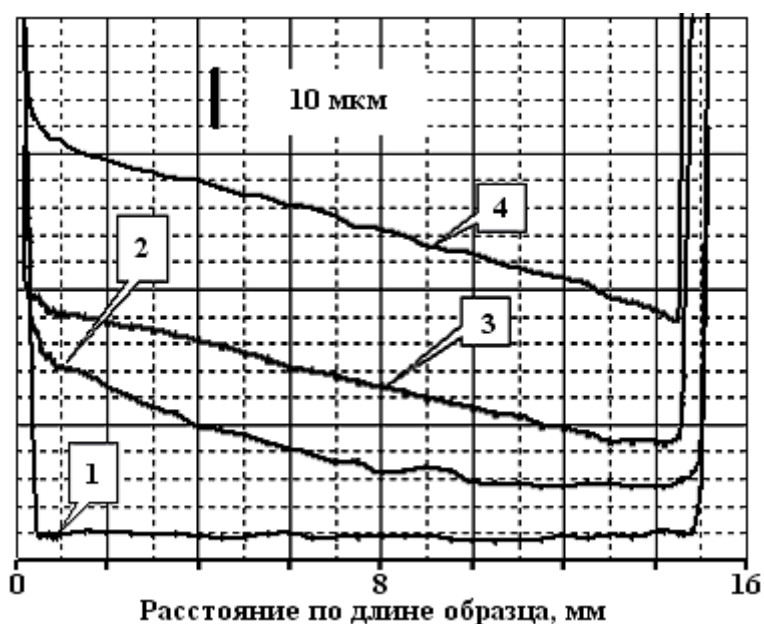


Рис. 1. Профилограммы поверхности образца, измеренные вдоль направления полирования при скорости движения $U = 5$ см/с: 1 – исходная поверхность, шлифованная параллельно плоскости полировальника; 2 – после 1 мин. Полирования; 3 – после 2 мин. Полирования; 4 – после 4 мин. полирования (расстояние между профилограммами – произвольное).

На рис.1 представлена динамика изменения поверхности образца при скорости движения полировальника 5 см/с. Для наглядности профилограммы, которые соответствуют различным временам травления образца, разнесены вдоль оси Y . Кривая 1 соответствует исходной поверхности образца, которая была шлифована к поверхности полировальника. Из рисунка видно, что травление начинается с передней кромки образца (кривая 2). В начальный момент времени скорость травления максимальна и уменьшается вдоль кристалла. Затем, с увеличением времени полирования (кривая 3) зона активного травления продвигается к концу образца, при этом темп травления вблизи передней кромки уменьшается. В дальнейшем наступает момент (кривая 4), когда образец начинает травиться по всей длине равномерно, с постоянной скоростью – форма поверхности становится стационарной. Для исследуемого материала при скорости движения полировальника 5 см/с стационарная поверхность формируется за ~ 2 мин. При большей скорости (12 см/с) изменение профиля поверхности происходит подобным же образом, однако установление стационарности – быстрее (за ~ 1 мин).

На рис. 2 приведены профилограммы стационарных поверхностей образцов, полученных при скоростях движения полировальника 5 и 12 см/с. Профилограммы состоят из двух участков: началь-

ного нелинейного, короткого, соответствующего краевому “завалу” и длинного, линейного, наклоненного к исходной плоскости образца. Параметры участков изменяются с изменением скорости полирования. При скорости движения полировальника 5 см/с линейный участок профилограммы имеет наклон $2,3 \cdot 10^{-3}$, при большей скорости (12 см/с) наклон линейного участка уменьшается до $0,8 \cdot 10^{-3}$.

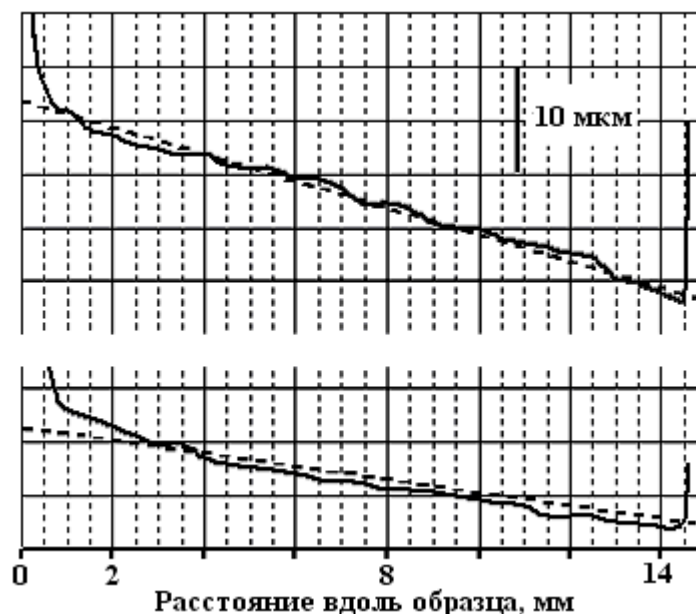


Рис. 2. Профилограммы поверхности образцов, обработанных в стационарном режиме при разных скоростях движения полировальника. Верхняя кривая соответствует скорости движения $U = 5$ см/с; нижняя – $U = 12$ см/с. Пунктирные линии соответствуют профилям поверхностей, рассчитанным в соответствии с предлагаемой моделью.

Представление начального участка профилограмм в полулогарифмическом виде позволило сделать вывод, что форму области передней кромки образца (“завал”) можно аппроксимировать экспонентой. Таким образом, форма экспериментальной стационарной поверхности может быть описана уравнением

$$y_s = A^* - B^* x + C^* e^{-kx} . \quad (1)$$

Модель

Для модельного описания процессов, происходящих при заданных условиях полирования образцов, жесткий полировальник представим в виде бесконечной плоскости, движущейся поступательно с постоянной скоростью U под поверхностью образца конечной длины l . Полировальник и образец разделены зазором, полностью заполненным травителем. Часть слоя травителя прилипает к полировальнику и движется с ним, другая часть прилипает к поверхности образца. Предполагается, что оба слоя скользят друг относительно друга без трения и не перемешиваются. Считаем, что движение травителя в зазоре ламинарное. Существенной особенностью полирования в нашем случае является то, что ширина зазора в конечной точке образца в процессе обработки удерживается постоянной.

Активная компонента травителя диффундирует в поперечном направлении через неподвижный слой жидкости к поверхности образца и взаимодействует с ним. Поскольку активная компонента раствора расходуется на травление, ее концентрация вдоль образца уменьшается. В результате начальные участки образца травятся быстрее, и зазор между полировальником и образцом здесь становится больше, чем фиксированный зазор в конце образца. Предполагается, что толщина конвективного слоя постоянна по всей длине образца и равна δ . Поэтому более быстрое травление в начале образца приводит к увеличению на входном участке образца толщины диффузионного слоя, что затрудняет доставку активной компоненты к поверхности образца и приводит к уменьшению темпа травления. В результате, по сравнению с предыдущим моментом времени, концентрация активной компоненты увеличивается вдоль зазора и, следовательно, увеличивается темп травления по длине образца. Убывание скорости травления на начальных участках образца и ее увеличение вдоль образца

будут продолжаться до тех пор, пока скорости везде не станут одинаковыми. Начиная с этого момента процесс полирования становится стационарным и устанавливается определенный профиль поверхности.

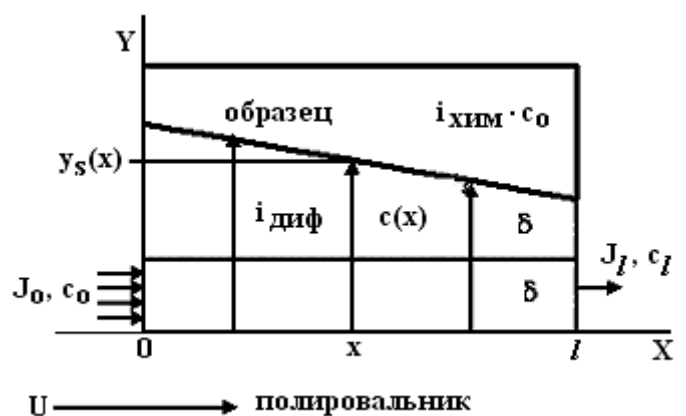


Рис. 3. Схема процесса бесконтактного химико-механического полирования.

На рис. 3 приведена схема процесса полирования в стационарных условиях. Предполагается, что в точке $x = l$ ширина диффузионного слоя минимальна и равна ширине конвективного слоя, то есть ширина зазора здесь равна 2δ . В модели полагаем, что в начале образца, так же как и в любой точке вдоль зазора, имеет место только поперечная диффузия (в эксперименте перегородкой, ограничивающей продольную диффузию в начале образца, является стенка кассеты).

Положим концентрацию активной компоненты раствора на входе в зазор равной c_0 , тогда поток активной компоненты травителя, который вносит конвективный слой, $J_0 = U\delta \cdot c_0$, а поток компоненты, выходящей из зазора, $J_l = U\delta \cdot c_l$, где c_l — концентрация активной компоненты на выходе из зазора.

В каждой точке x на границе конвективного и диффузионного слоев концентрация активной компоненты в результате ее расходования на травление будет равна $c(x)$. Концентрация в вертикальном направлении будет убывать от значения на границе двух слоев $c(x)$ до величины c_s на поверхности образца. Диффузионный поток реагента к поверхности образца в точке x :

$$j_D = D \frac{c(x) - c_s}{y_s(x) - \delta}, \quad (2)$$

где $y_s(x)$ — расстояние от полировальника до поверхности образца в точке x (профиль поверхности). Для случая химической реакции первого порядка с константой реакции α химический поток в этой точке:

$$j_{\text{хим}} = \alpha c_s. \quad (3)$$

В стационарных условиях убыль реагента вдоль оси X равна диффузионному потоку активной компоненты травителя к поверхности образца в точке x :

$$-U\delta \frac{dc(x)}{dx} = j_D = D \frac{c(x) - c_s}{y_s(x) - \delta}. \quad (4)$$

С другой стороны диффузионный поток (2) равен химическому потоку:

$$j_{\text{хим}} = \alpha \cdot c_s = D \frac{c(x) - c_s}{y_s(x) - \delta}, \quad (5)$$

а также

$$-U\delta \frac{dc(x)}{dx} = \alpha \cdot c_s. \quad (6)$$

Решая уравнения (5) и (6) совместно с уравнением материального баланса полных потоков реагента: $J_0 = J_l + j_{хим} \cdot l$, то есть:

$$U\delta \cdot c_0 = U\delta \cdot c_l + \alpha \cdot c_s \cdot l \quad (7)$$

и уравнением (5), записанным для конечной точки образца $x = l$

$$D \frac{c_l - c_s}{\delta} = \alpha \cdot c_s \cdot l \quad (8)$$

относительно $y_s(x)$, исключая неизвестные величины $c(x), c_s, c_l$, получим

$$y_s(x) = 2\delta + \frac{D}{U\delta} \cdot l - \frac{D}{U\delta} \cdot x = y_s(0) - \frac{D}{U\delta} \cdot x = A - B \cdot x, \quad (9)$$

где $A = y_s(0) = 2\delta + \frac{D}{U\delta} l$, $B = \frac{D}{U\delta}$.

Обсуждение результатов

Сравнение полученного выражения для формы поверхности (9) и экспериментальной аппроксимации профилограмм образцов (1) показывает, что рассмотренная модель описывает только линейный участок поверхности образца. Модель травления разработана в предположении стационарных потоков активной компоненты без учета деталей процесса диффузии поперек конвективного слоя. Поэтому член, описывающий начальный участок поверхности, не отражен в формуле (9). (Детальное рассмотрение конвективно-диффузионных процессов растворения по всей поверхности будет представлено в следующих работах). Теоретическая кривая совпадает с линейным участком экспериментальной поверхности при значениях $\frac{\Delta x}{\Delta y} = B_1 = \frac{D}{U_1 \delta_1} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ (для $U_1 = 5$ см/с) и

$B_2 = \frac{D}{U_2 \delta_2} = 0,8 \cdot 10^{-3}$ (для $U_2 = 12$ см/с). Отношение $\frac{B_1}{B_2}$ позволяет оценить величину $\frac{\delta_1}{\delta_2}$. Она

составляет 0,8 и ее отличие от единицы объясняется флотационным эффектом, величина которого, как и величина обусловленного им зазора δ , растет с увеличением скорости движения. Оценка этого же отношения, по результатам электрических измерений для соответствующих скоростей движения полировальника, дает близкую величину $\frac{\delta_1^*}{\delta_2^*} = 0,65$.

В выражении (9) постоянная A является мерой приподнятости передней кромки образца ($x = 0$) над поверхностью полировальника. Из эксперимента эта постоянная определяется с большой ошибкой, поэтому она не использовалась для определения параметров процесса.

В нашем случае, как указывалось ранее, растворителем является смесь воды со спиртом в соотношении 3:7; активной компонентой в этой смеси является вода. Коэффициент диффузии оценивали по величинам B_1^* или B_2^* , взяв соответствующее значение δ^* . Расчет дает реальное значение этого коэффициента диффузии $(0,9 \div 1,0) \cdot 10^{-5}$ см²/с, согласно [9] коэффициент диффузии воды в спирте $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

При полировании в стационарных условиях образованная поверхность, за исключением кромок, плоская и имеет наклон в сторону движения (рис. 2). Величина наклона B определяет отклонение поверхности образца от плоскопараллельности и в нашем случае составляет порядка 20 мкм/см для скорости движения 5 см/с и ~ 8 мкм/см для $U = 12$ см/с. Обнаружен технологически важный факт, что вне зависимости от исходной геометрии поверхности, при полировании образцов в указанных условиях, формируется плоскость, распространяющаяся практически на весь образец.

Разработка технологических условий формирования поверхностей с заданными геометрическими параметрами не является непосредственной целью этой работы. Однако отметим, что, как видно из формулы профиля поверхности (9), изменением коэффициента диффузии, скорости движения полировальника, величины зазора, зависящей от вязкости раствора и скорости движения полировальника, можно регулировать отклонение поверхностей образца от плоскопараллельности.

Из уравнения (9), описывающего стационарный профиль поверхности образца, следует также, что в него не вошли величины, характеризующие свойства вещества образца. Более того, профиль

образованной поверхности не зависит от константы химической реакции и концентрации реагента; форма поверхности зависит только от параметров D, U, δ .

Таким образом, мы сталкиваемся с удивительным, на первый взгляд, фактом: в условиях выбранной методики полирования (нет взаимодействия частиц реагента между собой, свободный доступ к реакционной поверхности, свободный отвод продуктов реакции от поверхности, первый порядок реакции химического взаимодействия реагента и материала образца) профиль поверхности образца оказывается одинаковым для любого обрабатываемого вещества. Этот факт является следствием стационарности процесса полирования, которая в нашем случае достигается благодаря непрерывному поддержанию постоянства зазора 2δ между образцом и полировальником (в последующей работе будет показано, что от свойств травящего раствора и вещества образца существенно зависит скорость полирования).

Выводы

1. Сравнение полученных экспериментальных и теоретических зависимостей показало, что есть качественное согласие хода теоретической зависимости с линейным участком экспериментальной кривой. Их количественное совпадение имеет место при реальных значениях коэффициента диффузии D и величины зазора 2δ без использования подгоночных параметров. Это свидетельствует о правильности модели и позволяет прогнозировать величину отклонения от плоскопараллельности подбором скорости вращения полировальника, вязкости растворителя, влияющей на величину зазора и т.д.

2. Стационарная форма поверхности зависит только от коэффициента диффузии активной компоненты, скорости движения, величины зазора. Это означает, что независимо от концентрации травителя и скорости химической реакции, в указанных условиях обработки разных материалов следует ожидать образования одинаковой формы поверхности.

3. С увеличением скорости движения полировальника и величины зазора уменьшается наклон линейного участка поверхности образца, то есть уменьшается отклонение обработанной поверхности от плоскопараллельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
2. Rogers C., Raer L., Filipossian A. Analysis of flow between a wafer and pad during CMP processes // J. of Electronic Materials. 1998. V. 27. №10. P. 1082–1087.
3. Zabasajia J., Merchant T., Belinda Ng, Green D. Modeling and characterization of Tungsten chemical and mechanical polishing processes // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 2. P. 673–677.
4. Steigerwald J.M., Murarka S.P., Gutman R.J. Chemical mechanical planarization of microelectronic materials. Part 1. New York, Wiley and Sons., 1997.
5. Перевозчиков В.А., Скупов В.Д. Особенности абразивной и химической обработки поверхности полупроводников. Нижний Новгород, 1992.
6. Карбань В.И., Rogov В.В., Хофман Х. и др. Обработка полупроводниковых материалов. Киев, 1982.
7. Карбань В.И., Борзаков Ю.И. Обработка монокристаллов в микроэлектронике. М., 1988.
8. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., 1974.
9. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л., 1983.

Поступила 24.04.2002

Summary

A technological experiment is proposed to establish physical and chemical processes providing chemical hydrodynamic non-contact polishing crystal surface. To describe the processes a balance equation of diffusion, convective and active components of etching fluxes is used. An analytical expression of a relationship between a shape of the surface of the treated material and physical parameters of the processes is obtained. It was established that a macrorelief of the treated surface depends only on a speed of relative moving of the pad and a treated specimen, a distance between the pad and the specimen and a diffusion coefficient of active component in etching solution. Therefore, the shape of the treated surface does not depend on the treated material concentration of active components and a constant of chemical reaction. A good agreement the calculated processes and experimental ones was achieved.

РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ СООСАЖДЕНИИ С МЕДЬЮ

*Казанский государственный медицинский университет,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Татарстан, Россия*
**Казанский государственный технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Татарстан, Россия*

Композиционные гальванические покрытия позволяют получать материалы с заданными свойствами путем включения в осадок на стадии гальванического осаждения металлов различных частиц с варьируемой степенью их дисперсности.

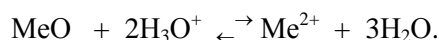
Главными факторами, определяющими соосаждение дисперсных частиц с осаждаемым металлом, являются их поверхностные свойства в самом широком смысле этого слова. Поверхностные свойства частиц формируются под воздействием природы металла, состава электролита, степени дисперсности частиц и энергетики взаимодействия жидкости с твердым телом. Оценка вклада последнего эффекта в суммарный процесс образования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) требует учета гидрофильности и гидрофобности дисперсных частиц (ДЧ) и величины адгезии их к твердой поверхности. В настоящем сообщении приводятся результаты оценки влияния некоторых поверхностных характеристик частиц “второй фазы” на процесс образования КЭП.

Все исследования поверхностных свойств ДЧ проводились в разбавленных (модельных) растворах. В качестве электролитов (г/л) были выбраны:

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 200; H_2SO_4 (98%) – 50; pH = 0,8.
2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 250; ПЭПА – 20.
3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20; Na_2SO_4 – 140; трилон Б – 40;
 H_3BO_3 – 25; pH = 5,4.

Частицами второй фазы служили: Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , CrB_2 . Использовались фракции со степенью дисперсности 0,5–7 мкм. Концентрация составляла 30–40 г/л, степень разбавления 100.

Электрофоретическая подвижность (ЭФП) определялась при наложении разности потенциалов [1]. Возникновение зарядов различного знака ДЧ объясняется протеканием на поверхности оксидов одной из двух реакций [2]:



Подтверждением этому служат полученные нами данные, приведенные в табл. 1, где указаны знаки зарядов дисперсных частиц для электролитов разного состава и величины потенциалов в трилонатном электролите меднения.

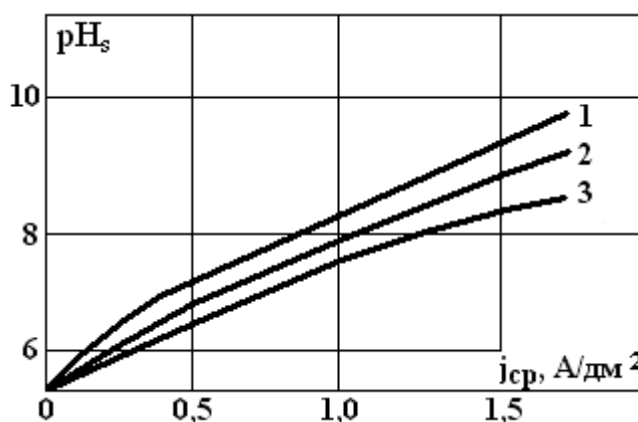
Изменение заряда или перезарядку частиц дисперсной фазы можно объяснить проявлением так называемого “суспензионного эффекта” [3]. Знак “суспензионного эффекта” соответствует знаку заряда взвешенных частиц, величина же его является функцией концентрации ДЧ, степени их дисперсности, плотности электрического заряда и концентрации самого электролита.

Из результатов, табл. 1 видно, что знак заряда одних и тех же частиц и потенциал меняются как от состава и природы электролита, так и от величины pH. Последняя может существенно влиять на поверхностные характеристики ДЧ, тем более, что в процессе электролиза происходит его возрастание в околочатодном пространстве (см. рисунок). Возрастание pH влияет и на электрокинетические свойства частиц второй фазы и их адгезию к катодной поверхности. Поверхностные свойства частиц (в частности, SiO_2) могут резко изменяться и небольшими количествами *d*-элементов, способных к

гидролизу. Так, в интервале рН 6–10 присутствие в растворе ионов Cu^{+2} с концентрацией порядка 10^{-4} моль/л меняет отрицательный знак заряда поверхности частиц SiO_2 на положительный, что можно объяснить существенным вкладом хемосорбционных процессов, протекающих с участием силональных групп (SiOH) и силоксановыми связями поверхности SiO_2 .

Таблица 1. Знаки зарядов и ξ – потенциал оксидов в электролитах

| Частицы дисперсной фазы | H_2O рН = 6,9 | Модельный электролит, рН = 5,4 | № 1 Электролит меднения, рН = 0,8 | № 3 Электролит меднения рН = 0,8 | ξ – потенциал в электролите меднения № 3, мВ |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|---|--|--|
| Cr_2O_3 Al_2O_3 | (–) | (–) | (–) | (–) | +4,48 |
| SiO_2 | (+) | (+) | (–) | (–) | –8,43 |
| CrB_2 | (–) | (+) | нет | (+) | +9,33 |
| TiO_2 | (–) | (–) | нет | (–) | +7,69 |
| | (–) | (–) | (+) | (–) | –11,5 |



Изменение pH_s ОКП в процессе получения КЭП в зависимости от режима электролиза (электролит 3). 1 – постоянный ток; 2 – периодический при $\beta = I_m^k/I_m^a = 2,3$; 3 – периодический при $\beta = 3$.

С целью определения вклада адсорбционных эффектов в поверхностную плотность заряда ДЧ и количественной оценки скорости доставки частиц к электродной поверхности путем электрофореза и электроосмоса была изучена адсорбция трилонатных комплексов меди дисперсными частицами методом ИКС. Изменение концентрации комплексов меди в присутствии Cr_2O_3 приведено в табл. 2.

Таблица 2. Изменение объемной концентрации трилонатных комплексов Cu(II) в присутствии частиц Cr_2O_3

| Концентрация Cr_2O_3 | C_0 , моль/л исх. | C_p , моль/л равнов. | $\frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%$ |
|--------------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0 |
| 50 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $4,25 \cdot 10^{-3}$ | 15 |
| 100 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $3,75 \cdot 10^{-3}$ | 25 |
| 150 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | 28 |
| 200 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 30 |

Согласно теории Лэнгмюра [4] на любой поверхности имеется определенное число центров адсорбции. Как следует из табл. 2, удельная поверхность ДЧ достаточно велика, о чем свидетельствует поглотительная способность, выраженная в виде относительного изменения концентрации от 15 до 30% (см. табл. 2). Важную роль при этом могут играть геометрические факторы поверхности ДЧ – пористость и шероховатость, а также способы получения оксидов и их предварительная подготовка.

Строение плотной части двойного слоя объемной фазы мало зависит от напряженности внешнего поля и при концентрациях электролита от 0,01 до 1,0 моль/л и по данным работы [5] толщина плотной части может оцениваться $\sim 10^{-6}$ см, следовательно, скорость диффузиофореза перемещения ДЧ к поверхности катода будет $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ мкм/с. Сравнительные результаты скоростей перемещения ДЧ в модельном электролите – суспензии приведены в табл. 3.

Таблица 3. Скорость перемещения частиц ДЧ в модельном электролите – суспензии.

| Природа ДЧ | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ |
|---------------------------|---|------------------|-----------------------|
| Средний радиус, мкм | 3,38 | 0,94 | 5,74 |
| Фактор перемещения частиц | Скорость перемещения частиц среднего радиуса, мкм/с | | |
| 1. седиментация | 0,99 | 0,147 | 0,134 |
| 2. диффузиофорез | $1,13 \cdot 10^{-2}$ | — | $0,527 \cdot 10^{-2}$ |
| 3. электроосмос | $3,47 \cdot 10^3$ | — | $4,48 \cdot 10^3$ |

Представленные данные позволяют сделать вывод о преимущественном влиянии электроосмотической составляющей на доставку частиц к катоду. В реальных условиях электролиза траектории движения частиц дисперсной фазы ДЧ, порождаемые воздействием этого фактора, имеют решающее значение. При малой скорости потока и небольшом расстоянии между электродами фактор переноса ДЧ из объема раствора к катоду резко увеличивается с повышением скорости потока. Влияние гидродинамического фактора имеет определенный предел, так как при значительных скоростях потока включение ДЧ в осадки будет уменьшаться за счет их смыывания с поверхности растущего осадка.

При содержании в электролите трилона Б в количестве, равном стехиометрическому по конкретному трилонатному комплексу, ионы металла при рабочих значениях pH раствора существуют в форме комплексного иона $[\text{CuY}]^{2-}$, константа нестойкости которых $\sim 10^{-18} - 10^{-19}$ [6]. При адсорбции ионов такого состава на поверхности ДЧ помимо электростатического взаимодействия (диполь-дипольного) возможно образование связи по донорно-акцепторному механизму и возникновение адсорбционно-индуцированного заряда на частицах.

Исходя из таких предпосылок по количественной оценке адсорбции ионов на поверхности ДЧ, был рассчитан вклад адсорбционной составляющей в величину поверхностной плотности заряда одиночной частицы среднего радиуса. Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Вклад адсорбции комплексных ионов и лигандов в величину поверхностной плотности заряда ДЧ в модельном электролите

| Природа ДЧ | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | SiO ₂ |
|--------------------------|--|---------------------|----------------------|
| Средний радиус, мкм | 3,38 | 0,94 | 5,74 |
| Модельный электролит № 3 | Заряд поверхности, мкКл/м ² | | |
| | $2,1 \cdot 10^{-1}$ | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,56 \cdot 10^{-1}$ |

На величину и знак заряда поверхности ДЧ существенное влияние оказывает и концентрация электролита. При увеличении концентрации электролита происходит сильное сжатие диффузной части двойного электрического слоя частиц. При этом потенциал принимает небольшие значения, в результате этого может измениться и знак заряда частиц как за счет внедрения в адсорбционную часть двойного слоя ионов Cu^{2+} , так и за счет хемосорбции соединений, играющих роль ПАВ, увеличивающих агрегативную устойчивость и стабильность суспензий. Изменение pH, ОКП (подщелачивание) в процессе электролиза может повлиять на состав комплексных ионов, что также изменит величину и знак заряда поверхности [7].

В заключение можно отметить, что адсорбция комплексных ионов и лигандов оказывает положительное влияние на стабильность электролитов-суспензий за счет создания адсорбционно-сольватационного барьера на поверхности частиц, препятствующего коагуляции ДЧ в объеме электролита и на электроде. Поверхностные свойства ДЧ играют, таким образом, определяющую роль при формировании КЭП [8]. Знание и сопоставление количественных характеристик поверхностных свойств ДЧ в электролитах позволяет прогнозировать соосаждаемость частиц различной природы с металлами при формировании КЭП с заданными функциональными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Духов С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и электролитах. М., 1972.
2. Кокарев Г. А., Колесников В.А. // Тр. МХТИ, 1981. Вып. 117. С. 18–32.
3. Черноборезский Ю.М., Зубкова С.Н., Усанова С.Д. // Коллоидный журнал. 1975. Т. 27. № 5. С. 780–783.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М., 1975.
5. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., 1967.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979.
7. Темкин М.М. // Журнал физ. химии. 1941. Т. 15. № 3. С. 296–300.
8. Давлиев М.Н., Абдуллин И.А., Головин В.А. // Защита металлов. 1989. Т.26. № 5. С. 868–870.

Поступила 05.03.2002

Summary

The influence of some superficial characteristics of dispersion phase (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CrBr , TiO_2) on a formation of composite electrochemical depositions with copper matrix is considering. Absorption of complex ions and ligandes is rendering a positive influence on stability of the electrolytes – suspensions using for the obtaining of “CEC”.

А.И. Григорьев, В.А. Коромыслов, М.В. Рыбакова

О ФОРМЕ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ В СКРЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЯХ

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия*

Явление неустойчивости поверхности капли по отношению к собственному или индуцированному заряду представляет интерес в связи с многочисленными приложениями в геофизике, технической физике, технологии и научном приборостроении (см., например, [1, 2] и указанную там литературу). Но большая часть исследований по этому вопросу связана с интересом к элементарным процессам внутри грозового облака. Так, согласно существующим качественным представлениям зарождение разряда линейной молнии связано с зажиганием коронного разряда в окрестности крупной капли или обводненной градины (с реализацией неустойчивости заряженной поверхности капли воды) [3, 4]. Тем не менее такие представления не находят подтверждения в натурных измерениях в грозовых облаках. Максимальные величины измеряемых собственных зарядов капель и внутриоблачных электрических полей много меньше [5] необходимых для реализации неустойчивости поверхности капли по отношению к собственному и индуцированному зарядам [6]. По всей видимости, при построении физической модели инициирования разряда молнии упускается какой-то важный фактор, например, аэродинамическое давление в окрестности падающей капли, которое согласно [7, 8] приводит к снижению критических условий реализации неустойчивости свободной поверхности капли. Важным представляется и вопрос о равновесной форме заряженной капли, движущейся как параллельно, так и перпендикулярно внешнему электростатическому полю, поскольку аналитическое исследование устойчивости поверхности капли без знания ее формы не реально. Но если для коллинеарных аэродинамического и электрического полей некоторые аналитические результаты получены [9], то для взаимно перпендикулярных аэродинамического и электрического полей до сих пор никаких аналитических исследований не проведено. Сказанное делает последнюю ситуацию наиболее актуальной, поскольку как в естественных грозовых условиях, так и в условиях экспериментов скрещенные аэродинамическое и электрическое поля представляются часто встречающимися [10–13].

В связи со сказанным найдем равновесную форму капли идеальной несжимаемой жидкости с зарядом Q , обдуваемой ламинарным потоком газа плотностью ρ и скоростью \vec{U} , направленным перпендикулярно внешнему однородному электростатическому полю: $\vec{U} \perp \vec{E}_0$. Введем декартову систему координат с началом в центре капли, в которой вектор \vec{E}_0 ориентирован вдоль орта \vec{n}_z , а вектор \vec{U} – вдоль орта \vec{n}_x . Примем, что скорость потока \vec{U} много меньше скорости звука в газе и будем моделировать газ идеальной несжимаемой жидкостью.

Сферическая форма и радиус R изолированной капли идеальной несжимаемой жидкости при $Q = 0$, $E_0 = 0$, $U = 0$ легко находятся из условия баланса давлений на ее поверхности:

$$\frac{2\sigma}{R} = \Delta p,$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, Δp – перепад постоянных давлений в капле и среде.

Пусть теперь $Q \neq 0$, $E_0 \neq 0$, $U \neq 0$. Тогда равновесная форма капли будет уже не сферической. Новую равновесную форму капли в сферической системе координат, в которой угол θ отсчи-

тывается от направления поля \vec{E}_0 , а угол φ – от направления скорости потока \vec{U} , представим в виде

$$r(\theta) = R + h(\theta, \varphi) \equiv R + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} A_n^m \cdot Y_n^m(\theta, \varphi). \quad (1)$$

В выражении (1) $Y_n^m(\theta, \varphi)$ – ненормированные сферические функции; A_n^m – амплитуды отдельных мод; $\mu \equiv \cos(\theta)$; $h(\theta, \varphi)$ – виртуальное искажение сферической поверхности капли. Будем искать возмущение сферической поверхности $h(\theta, \varphi)$ (амплитуды возмущенных мод A_n^m) опять же из условия баланса давлений на равновесной поверхности капли:

$$p_\sigma = \Delta p + p_E + p_U, \quad (2)$$

определяя слагаемые, стоящие в правой части (2), на исходной сферической поверхности, а лапласовское давление p_σ , стоящее в левой части (2), – на виртуально возмущенной сферической поверхности. Согласно сказанному p_E – электростатическое давление поля собственного и поляризационного зарядов на поверхность сферической капли; p_U – аэродинамическое давление на поверхность сферической капли со стороны обдувающего ее ламинарного потока газа.

Будем искать амплитуды мод A_n^m , которые возбуждятся в результате взаимодействия виртуального возмущения $h(\theta, \varphi)$ с электрическим и аэродинамическим полями в окрестности электропроводной сферической капли. Для этого выпишем на основе [14, 15] выражения для давлений на виртуально искаженную сферическую поверхность капли p_σ , p_E и p_U в виде разложений по сферическим функциям:

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{R} - \frac{\sigma}{R^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} [2 - n(n+1)] A_n^m \cdot Y_n^m(\theta, \varphi); \quad (3)$$

$$p_E = \frac{1}{8\pi} \left\{ 3E_0^2 [Y_0^0(\theta, \varphi) + 2Y_2^0(\theta, \varphi)] + 6E_0 \frac{Q}{R^2} Y_1^0(\theta, \varphi) + \frac{Q^2}{R^4} Y_0^0(\theta, \varphi) \right\}; \quad (4)$$

$$p_U = \frac{9}{8} \rho U^2 \left[\frac{2}{3} Y_0^0(\theta, \varphi) + \frac{1}{3} Y_2^0(\theta, \varphi) - \frac{1}{6} Y_2^{-2}(\theta, \varphi) \right]. \quad (5)$$

Подставим (3) – (5) в (2) и, приравнявая коэффициенты при сферических функциях равного порядка, найдем амплитуды возбуждившихся мод. Несложно видеть из (4) – (5), что могут возбуждаться лишь четыре моды: $\sim Y_0^0(\theta, \varphi)$, $\sim Y_1^0(\theta, \varphi)$, $\sim Y_2^0(\theta, \varphi)$ и $\sim Y_2^{-2}(\theta, \varphi)$. Мода $\sim Y_1^0(\theta, \varphi)$ соответствует трансляционному движению капли и на ее форме не сказывается. Амплитуды остальных возбуждившихся мод легко рассчитываются, но в амплитуду моды: $\sim Y_0^0(\theta, \varphi)$ входит неизвестный перепад постоянных давлений Δp и поэтому A_0^0 удобнее рассчитать через A_2^0 и A_2^{-2} на основе условия постоянства объема капли несжимаемой жидкости. Для A_2^0 и A_2^{-2} получим соотношения:

$$\frac{A_2^0}{R} = \frac{3}{16\pi} \omega - \frac{3}{22} \text{We}; \quad \frac{A_2^{-2}}{R} = -\frac{3}{64} \text{We}; \quad (6)$$

$$\omega \equiv E_0^2 R \sigma^{-1}; \quad \text{We} \equiv \rho U^2 R \sigma^{-1}.$$

Параметр ω характеризует устойчивость капли по отношению к индуцированному заряду и его критическое значение, при достижении которого капля становится неустойчивой, равно $\approx 2,6$ [16]. We – число Вебера для сферы в потоке газа плотностью ρ .

Выражение для амплитуды A_0^0 , рассчитанное из условия постоянства объема, оказывается квадратичным по амплитудам A_2^0 и A_2^{-2} , и при расчетах в линейном по амплитуде деформации приближение учитываться не должно.

Уравнение поверхности трехосного эллипсоида в сферической системе координат с началом в центре эллипсоида, в приближении, линейном по квадратам эксцентриситетов e и e_0 ,

$$e^2 = 1 - \frac{b^2}{c^2}; \quad e_0^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}; \quad (7)$$

эллипсов, получающихся при сечении трехосного эллипсоида плоскостями $x=0$ и $z=0$ декартовой системы координат, имеет вид:

$$\frac{r(\theta, \varphi)}{b} = \left\{ \left[1 + \frac{1}{6}e^2 + \frac{1}{6}e_0^2 \right] Y_0^0(\theta, \varphi) + \left[\frac{1}{3}e^2 - \frac{1}{6}e_0^2 \right] Y_2^0(\theta, \varphi) + \right. \\ \left. + \frac{1}{12}e_0^2 Y_2^{-2}(\theta, \varphi) + O(e^4; e_0^4) \right\}, \quad e^2 \ll 1, \quad e_0^2 \ll 1. \quad (8)$$

Сравнивая найденные выражения для амплитуд A_2^0 и A_2^{-2} (6) с коэффициентами при $Y_2^0(\theta, \varphi)$ и $Y_2^{-2}(\theta, \varphi)$ в выражении (8), несложно видеть, что фигура, к которой деформируется исходная сферическая капля, является трехосным эллипсоидом, у которого

$$e^2 = \frac{9}{16\pi} \omega, \quad e_0^2 = -\frac{9}{16} We. \quad (9)$$

Трехосный эллипсоид, характеризуемый такими значениями эксцентриситетов e и e_0 , в соответствии с (7) вытянут вдоль оси OZ и сплюснут вдоль оси OX .

Наличие на капле заряда Q в использованном приближении, когда исходная капля принималась сферической, на величинах ее деформации вдоль \vec{U} и \vec{E}_0 никак не сказалось, хотя согласно [6] заряд Q должен по крайней мере увеличивать амплитуду деформации капли вдоль поля \vec{E}_0 и согласно [9] увеличивает степень сплюснутости капли вдоль \vec{U} .

Заключение

Равновесная форма заряженной капли в перпендикулярных электростатическом и гидродинамическом полях в приближении, линейном по амплитудам деформации, является трехмерным эллипсоидом. Заряд капли в указанном приближении на форме капли не сказывается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях (обзор) // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 23–32.
2. Белоножко Д.Ф., Григорьев А.И. Деление заряженных капель во внешнем электрическом поле на части сравнимых размеров (обзор) // Электронная обработка материалов. 2000. № 4. С. 17–28.
3. Дячук В.А., Мучник В.М. Коронный разряд обводненной градины как основной механизм инициирования молнии // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 60–63.
4. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. The Possible Physical Mechanism of Initiation and Growth of Lightning // Physica Scripta. 1996. V. 54. P. 660–666.
5. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л., 1989.
6. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И. Равновесная форма заряженной капли в электрическом и гравитационном полях // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 6. С. 27–34.

7. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной сферической капли, движущейся относительно среды // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 7–14.
8. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной сферической вязкой капли, движущейся относительно среды // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 26–34.
9. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Рыбакова М.В., Ширяева С.О. О равновесной форме капли, движущейся относительно среды // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 41–45.
10. Macky W.A. Some investigations on the deformations and breaking of water drops in strong electric field // Proc. Roy. Soc. London. 1931. V. 133. N. A822. P. 565–587.
11. Matthews T.B. Mass loss and distortion of freely water drops in an electric field // J. Geophys. Res. 1967. V. 72. P. 3007–3013.
12. Ausman E.L., Brook M. Distortion and disintegration of water drops in strong electric fields // J. Geophys. Res. 1967. V. 72. P. 6131–6141.
13. Latham J, Mayers V. Loss of charge and mass from raindrops falling in intense electric fields // J. Geophys. Res. 1970. V. 75. N. 3. P. 515–520.
14. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Равновесная форма проводящей капли в электрическом поле // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 1863–1866.
15. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Часть 1. М., 1963.
16. Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 280. P. 383–397.

Поступила 08.05.2002

Summary

On the basis of the analysis of a equation of balance of pressures on a surface of a charged drop of an ideal incompressible fluid moved perpendicularly to a uniform electric field, is found, that in linear on amplitude of a deformation an approximation its equilibrium shape is an ellipsoid.

Л. З. Богуславский, А. И. Вовченко, Н. И. Кускова

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ГРАФИТОВЫХ ПРОВОДНИКОВ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43А, г. Николаев, 54018, Украина*

Введение

Поиск оптимального промышленного способа получения фуллеренов из графита остается актуальным направлением исследований прикладной физики. Известный электродуговой способ получения фуллеренов [1, 2] включает генерацию низкотемпературной углеродной плазмы, разлет и охлаждение которой в условиях низкого давления приводит к синтезу замкнутых сферических или сфероидальных кластеров углерода C_n . Генерация углеродной плазмы и ее последующее расширение могут быть осуществлены также и при таких видах высоковольтного электрического разряда, как электрический взрыв (ЭВ) графитовых проводников и электрический пробой (ЭП) углеродсодержащих материалов. При реализации ЭВ или ЭП твердых веществ, погруженных в жидкость, можно исключить необходимость создания в разрядной камере низких давлений, механического извлечения (соскабливания) получаемой в процессе разряда сажи и помещения ее в неполярные растворители, используя последние в качестве рабочей жидкости.

Целью настоящей работы является исследование продуктов, полученных при разных видах воздействия электрических разрядов на графитовые материалы, и условий, необходимых для синтеза фуллеренов в процессе ЭВ графитовых проводников.

Экспериментальные результаты

Были проведены экспериментальные исследования пробоя и разных видов электровзрыва поликристаллических прессованных графитовых проводников. Импульсы высокого напряжения микросекундной длительности подавали на электроды, замыкаемые тонкими графитовыми проводниками цилиндрической формы, погруженными в жидкий неполярный растворитель. Разряд, в зависимости от параметров источника напряжения и проводимости графитовых материалов, развивался в виде или ЭП или ЭВ. ЭВ можно разделить по режимам на несколько видов: ЭВ, после которого с паузой следовал ЭП, ЭВ и пробой без паузы тока, согласованный режим, а также ЭВ без последующего пробоя [3]. После реализации серии разрядов жидкость вместе с продуктами ЭВ или ЭП сливали из разрядной камеры. Затем жидкость выпаривали. Наличие фуллеренов определяли на основании результатов качественного химического анализа (по характерному изменению окраски раствора сажи, полученной в толуоле) и спектрофотометрического анализа (по поглощению света продуктами ЭВ в видимой и ультрафиолетовой областях спектра). Результаты качественного анализа показали окрашивание в красно-коричневый цвет только растворов продуктов, полученных в результате воздействия ЭВ с паузой тока (при разных запасенных энергиях). Толуольные растворы продуктов ЭП (также для разных запасенных энергий) были окрашены в светло-коричневый цвет при одинаковых концентрациях саж в растворах. Растворы материалов, полученных при других видах ЭВ, остались бесцветными. Сравнение результатов спектрофотометрического анализа с известными данными [2] для расположения максимумов линий поглощения растворов фуллеренов показало, что полученные при ЭВ с паузой тока материалы являются смесью веществ, содержащей фуллерены: C_{60} ($\lambda_{\max} = 218, 263, 354$ нм); C_{70} ($\lambda_{\max} = 225, 248, 333, 355, 375$ нм); C_{76} ($\lambda_{\max} = 230, 286, 328, 350, 378$ нм) и C_{84} ($\lambda_{\max} = 280, 320, 380$ и 393 нм). Сравнение со спектрами высших фуллеренов не проводили. Исходя из результатов проведенных анализов, можно утверждать, что фуллеренсодержащей является сажа, полученная электровзрывным способом при режимах, соответствующих ЭВ с паузой тока графитовых проводников, погруженных в неполярный растворитель [4].

Известно, что фуллерены, выстраиваясь в периодическую структурно-кристаллическую решетку, образуют фуллериты. Следовательно, одним из методов идентификации фуллеритов может служить рентгеноструктурный анализ.

Исследование саж, полученных при разных режимах ЭВ и ЭП, проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения (ДРОН-4-07, CuK_{α} -излучение). Съемки дифракционного спектра (дифрактограмм) производили при фокусировке по Брэггу-Брентано. Интервалы съемок охватывали область углов от $2\theta = 10^{\circ}$ до 90° с шагом передвижения детектора $0,2^{\circ}$ и временем экспозиции 4 с.

Управление съемкой образцов, сбор данных и обработка полученных дифрактограмм с целью идентификации дифракционных линий осуществляли с помощью программного обеспечения, разработанного заводом-изготовителем дифрактометров. Дифрактограммы проб полученных материалов были проанализированы при сравнении с полученными дифрактограммами подложки, исходных образцов графита и известными дифрактограммами образцов фуллерита C_{60} [5, 6].

Характерный участок дифрактограммы (от $2\theta = 10^{\circ}$ до 30°) исходного образца графита до электроразрядной обработки представлен на рис. 1. Выделенный максимум характеризует кристаллическую структуру графита. Гало на дифрактограмме в интервале от $2\theta = 21^{\circ}$ до 23° обусловлено наличием стеклянной подложки.

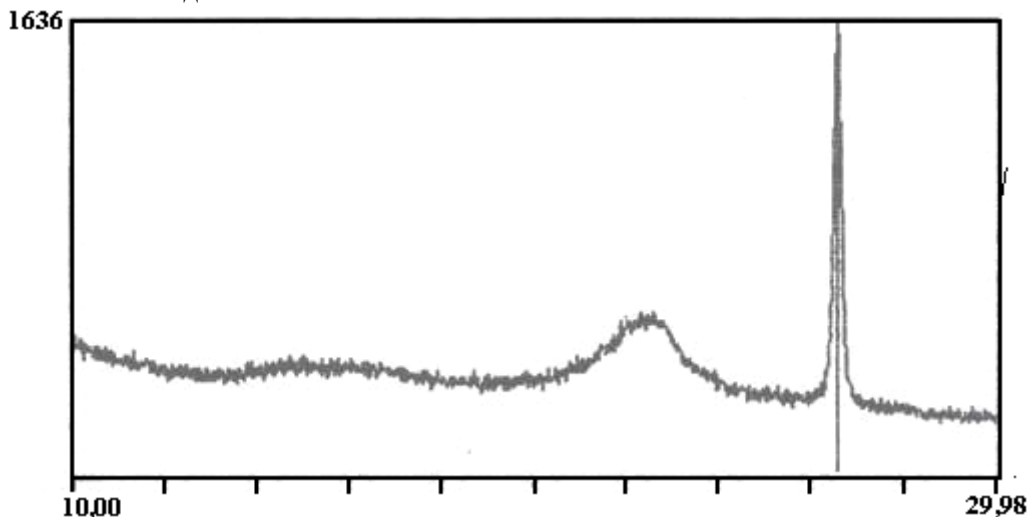


Рис. 1. Дифрактограмма исходного образца графита.

Детальный анализ дифракционных картин для сажи, полученных при разных видах ЭВ, показал, что структуры всех сажи отличаются друг от друга. Все дифрактограммы имеют большое количество слабых по интенсивности линий, соответствующих разным углам 2θ .

Наличие в структуре полученных материалов графита показали дифрактограммы продуктов только одного вида ЭВ – согласованного (рис. 2).

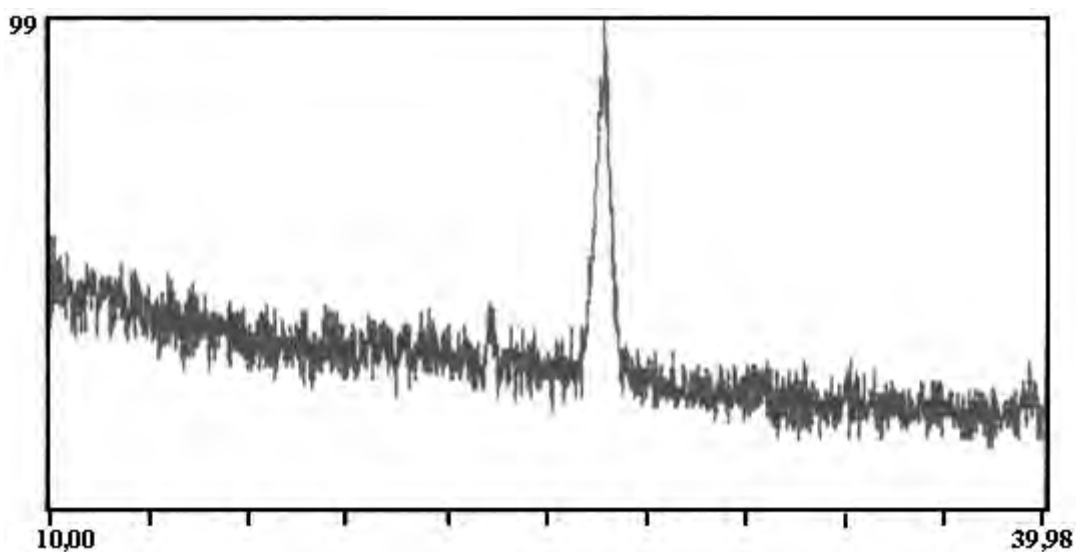


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов согласованного ЭВ.

Удалось идентифицировать систему максимумов на дифрактограмме продуктов ЭВ с паузой тока, представленной на рис. 3, приблизительно совпадающих с линиями приведенной в работе [6] дифрактограммы образца фуллерита C_{60} . Расхождение с данными [6] может быть вызвано воздействием на материал ударных волн, образующихся в результате электровзрыва. Слабая интенсивность линий, по-видимому, обусловлена небольшим количеством кристаллов C_{60} в полученном нами материале. Наличие других максимумов указывает на то, что в нем содержатся и другие структуры, то есть полученный нами материал является структурно-неоднородным. Таким образом, рентгеноструктурный анализ показал, что продукты ЭВ с паузой тока содержат небольшое количество фуллерита C_{60} .

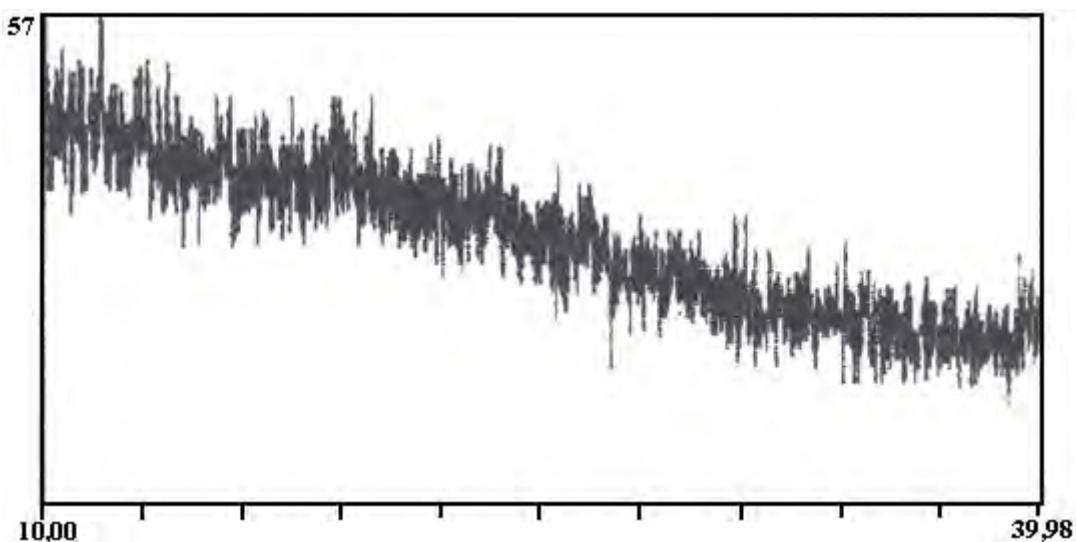


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов ЭВ с паузой тока.

На рис. 4 представлена дифрактограмма продуктов ЭП и максимумы, характеризующие их структуру. Как видно из рис. 4, расположение большинства максимумов близко к расположению максимумов фуллерита C_{60} [6], но не совпадает с ним. Этот результат согласуется с данными качественного анализа (цвет раствора сажи в толуоле не красно-коричневый, а светло-коричневый). Спектрофотометрический анализ также показал, что расположение линий поглощения продуктами ЭП отличается от расположения линий поглощения продуктами ЭВ с паузой тока.

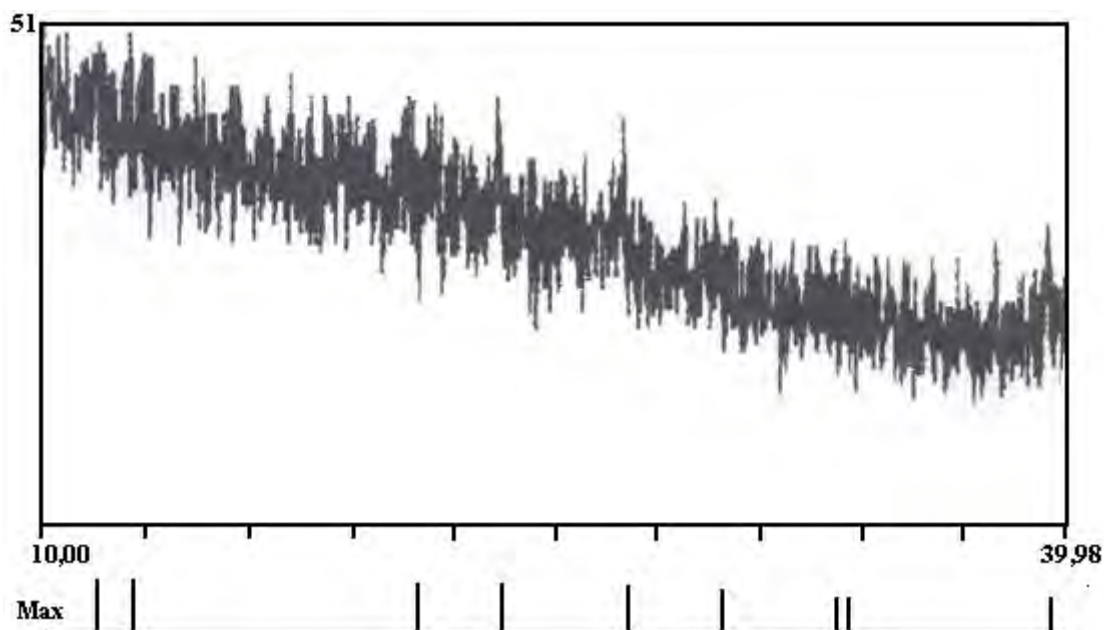


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов ЭП.

На рис. 5 представлена дифрактограмма продуктов ЭВ без пробы, из которой следует, что кристаллические структуры в данном материале отсутствуют.

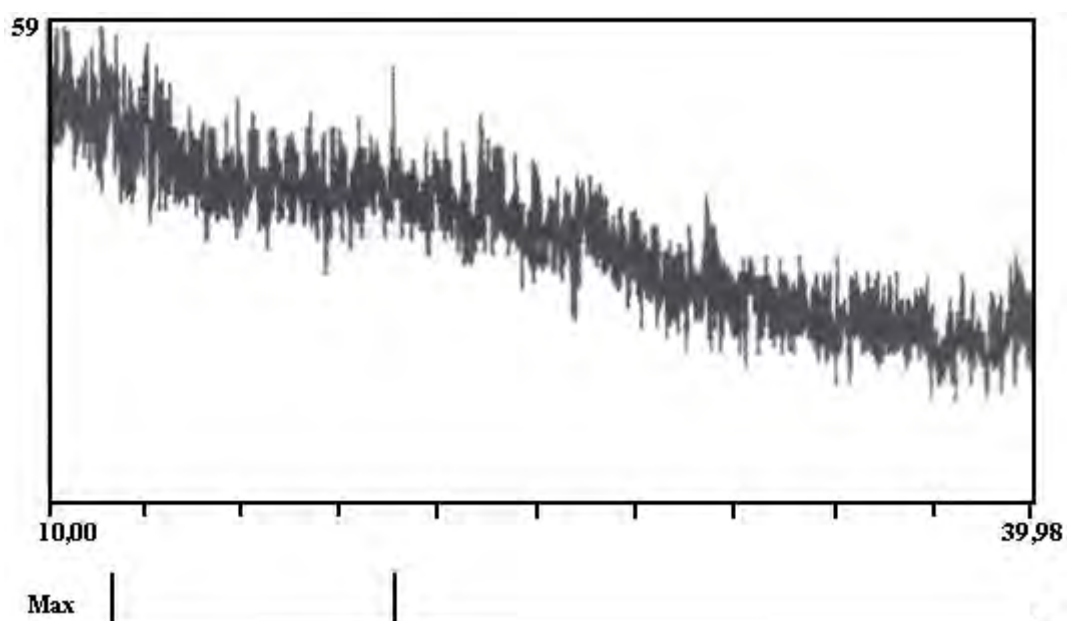


Рис. 5. Дифрактограмма продуктов ЭВ без пробы.

Максимумы, характеризующие продукты ЭВ без паузы тока, дифрактограмма которых приведена на рис. 6, нами не идентифицированы. Структура исходного графита на этой дифрактограмме также не обнаружена, откуда следует, что в этом режиме углерод обратно в кристаллическую структуру графита не конденсируется.

Результаты качественного, спектрофотометрического и рентгеноструктурного анализов находятся в согласии друг с другом.

Обсуждение результатов

Углерод в процессе ЭВ графитовых проводников находится в различных фазовых состояниях. Для объяснения наличия фуллеренов в продуктах электровзрыва необходимо оценить термодинамические параметры углерода на различных стадиях ЭВ. На начальной стадии ЭВ твердый графитовый проводник однородно нагревается до момента, соответствующего максимуму тока. На этой стадии

ток и магнитное давление, значительно превышающее газокинетическое давление в центральной части проводника, возрастают до максимальных значений, которые можно рассчитать с учетом теплового расширения, используя выражение [7].

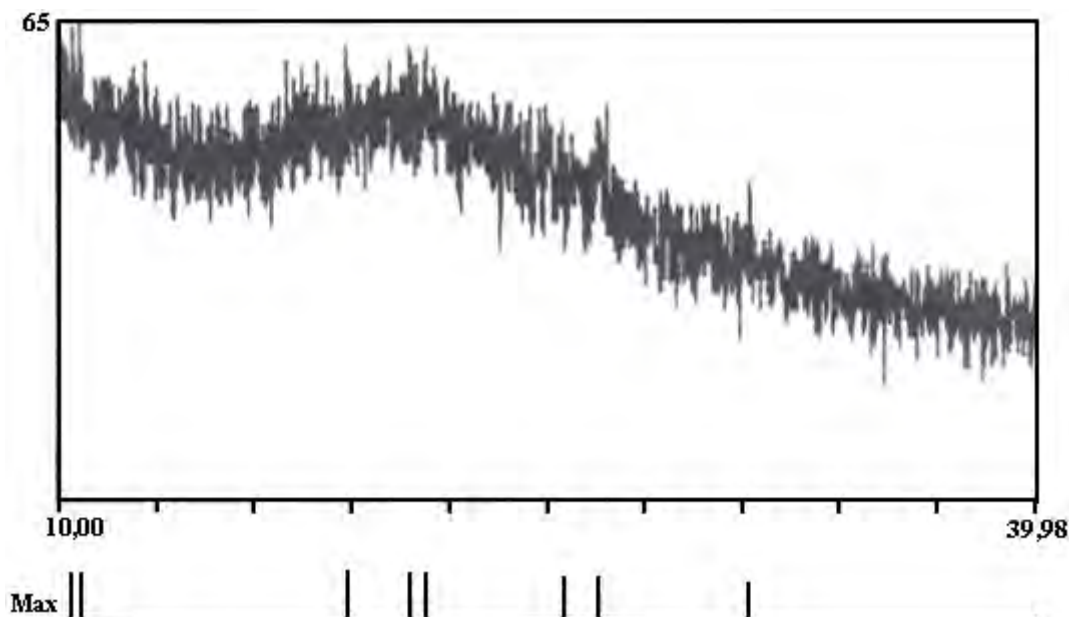


Рис. 6. Дифрактограмма продуктов ЭВ без паузы тока.

$$P_{\max} = \frac{\mu I_{\max}^2}{(2\pi a)^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right), \quad (1)$$

где μ – магнитная проницаемость; I_{\max} – максимальная величина тока, определяемая по осциллограммам; $a = a_0 [1 + \alpha(T_s - T_0)]$ – радиус, соответствующий началу испарения (при температуре испарения T_s); T_0 – начальная температура; a_0 – начальный радиус проводника; α – коэффициент теплового расширения.

Рассчитанные магнитные давления не превышают 20 МПа для режимов ЭВ с паузой тока и ЭВ без пробоя. Для указанных режимов следующей после нагрева твердого проводника стадией ЭВ является однородное испарение (сублимация) проводника, приводящее к расширению продуктов испарения и образованию газопаровой области.

Для согласованных режимов ЭВ и ЭВ без паузы тока максимальное давление $P < 50$ МПа. Согласованный режим ЭВ характеризуется равенством запасенной энергии и энергии сублимации графитового проводника, то есть вся энергия расходуется на нагрев и фазовые превращения углерода. Если магнитное давление в центральной части проводника превышает 20 МПа, то из фазовой диаграммы углерода [8, 9] следует, что центральная часть проводника при нагреве до температуры плавления плавится, а поверхностные слои испаряются. Дальнейший нагрев жидкой фазы приводит к ее неоднородному кипению.

При различных режимах, согласно расчету, на стадии ЭВ выделяется от половины запасенной энергии до всего ее количества. Остальная часть энергии может расходоваться на пробой и нагрев углеродной плазмы. Чем больше энергии выделяется на стадии пробоя, тем выше температура и давление вещества в газопаровой полости. Оценку термодинамических параметров вещества на стадиях плазменного канала и парогазовой полости можно провести по известным выражениям для подводного ЭВ [7, 10, 11].

Необходимо отметить, что в настоящее время имеются лишь частичные литературные данные о динамике парогазовой полости при ЭВ проводников только в воде, а в работах [12, 13] показано, что в исследуемых режимах электровзрыва медных проводников в конденсаторном и смазочном маслах характер поведения парогазовой полости такой же, как и при подводно-искровом разряде для данных параметров разрядного контура. Исходными параметрами для оценочных расчетов являются энергия, введенная в канал разряда W_{τ} , и время ее введения τ , которые определяются эксперимен-

тально. Для определения геометрической формы генерируемой полости найдем отношение введенной энергии к длине межэлектродного промежутка l . Как следует из расчетов, для всех исследуемых режимов $W_\tau/l > 1$ кДж/м. Это означает, что полость имеет сферическую форму.

Радиус канала в момент времени τ (в конце выделения энергии) – начальный радиус полости – определяется выражением [14]

$$a_\tau \approx \left(\frac{3(\gamma_p - 1)}{4\pi\rho_0} W_\tau \tau^2 \right)^{1/5}, \quad (2)$$

где $\gamma_p = 1,26$ – показатель адиабаты для плазмы; ρ_0 – плотность.

Поведение газа в полости при $\tau \leq t \leq \tau_n$ (где τ_n – период пульсации) считается адиабатическим с показателем политропы γ . Тогда внутренняя энергия вещества полости в момент τ

$$W_n(\tau) = \frac{P(\tau)V(\tau)}{\gamma - 1}, \quad (3)$$

где $P(\tau)$ – давление в полости в момент времени τ ; $V(\tau)$ – объем полости.

В приближении несжимаемой жидкости [11]

$$W_n = W_\tau - \left(2\pi\rho_0 a_\tau^3 \dot{a}_\tau^2 + \frac{4\pi}{3} P_\infty a_\tau^3 \right), \quad (4)$$

где $\dot{a}_\tau \approx a_\tau / \tau$, P_∞ – гидростатическое давление.

Вычислив внутреннюю энергию, можно из выражения (3) найти давление в момент τ

$$P(\tau) = (\gamma - 1)W_n(\tau)/V(\tau), \quad (5)$$

Из условия адиабатичности расширения полости следует

$$P(t) = P(\tau) \left(\frac{a_\tau}{a} \right)^{3\gamma}, \quad (6)$$

$$T(t) = T(\tau) \left(\frac{a_\tau}{a} \right)^{3(\gamma-1)},$$

где γ – показатель политропы газа.

Максимальный радиус полости, достигаемый в процессе расширения, можно найти из выражения [14]

$$a_{\max} = \left(\frac{3W_n}{2\pi P_\infty} \right)^{1/3}. \quad (7)$$

Из выражений (6), подставляя (7), получим давление и температуру в момент, когда полость достигает максимальных размеров.

Используя рассчитанные для разных стадий и режимов ЭВ и ЭП термодинамические параметры углерода, можно построить фазовые траектории вещества на фазовой диаграмме состояний углерода, представленной на рис. 7. Поскольку генерация фуллеренов в приемлемой концентрации наблюдается только для режимов ЭВ с паузой тока, то необходимо рассмотреть отличие фазовых траекторий углерода для этих режимов ЭВ и режимов, при которых фуллерены не образуются. В первую очередь сравнение проведем для режимов, в которых реализуется взрыв проводника.

На рис. 7 соответствующие этим режимам фазовые траектории обозначены 1a, 1b и 1c. Давление к концу выделения энергии для режимов с паузой тока ниже, чем для других режимов ЭВ. Соответственно давление P_{\max} для них, имея показатель ниже атмосферного, выше. Температура в момент достижения a_{\max} для паузных режимов лежит в диапазоне от 2000 до 3000 К. Для режимов ЭВ без пробоя, ЭВ без паузы тока и согласованного ЭВ это значение во всех случаях ниже. Таким образом в момент, когда парогазовая область достигает максимального значения, для режимов ЭВ с паузой тока значения термодинамических параметров углерода соответствуют условиям формирования фуллереновых кластеров, рассмотренным в работе [15].

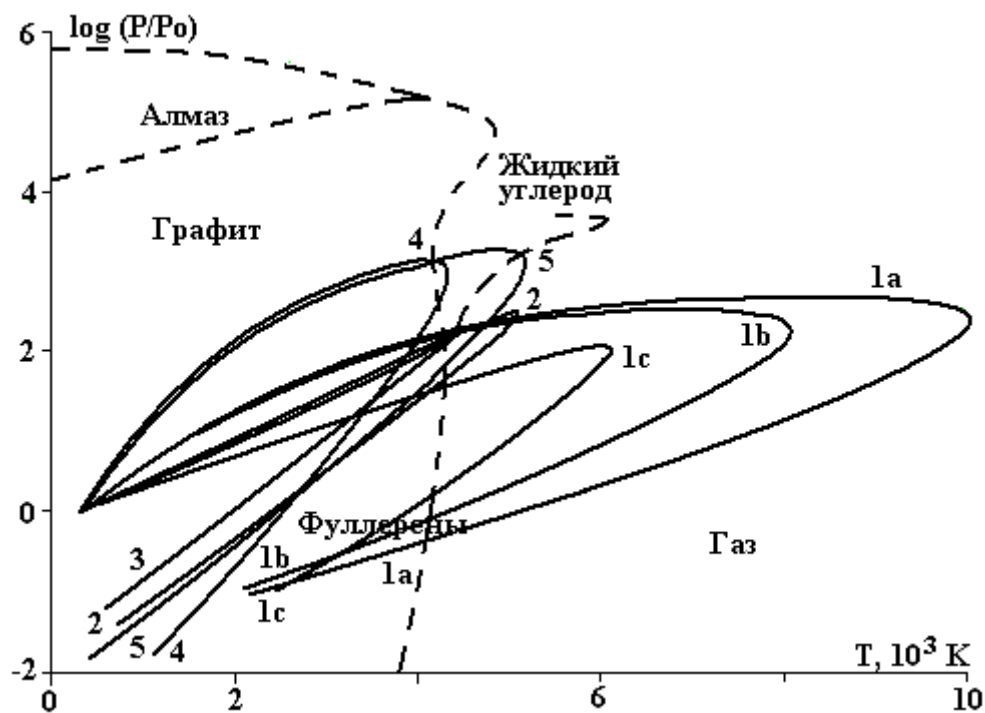


Рис. 7. Фазовая диаграмма состояний и фазовые траектории углерода в процессе ЭВ (для центральной части проводника) при разных режимах разряда:

1a, 1b, 1c – разные режимы ЭВ с паузой тока; 2 – ЭП; 3 – ЭВ без пробоя; 4 – ЭВ без паузы тока; 5 – согласованный ЭВ.

Как видно из фазовой траектории 2, представленной на рис. 7, для режимов, в которых реализуется ЭП, термодинамические параметры углерода близки к величинам, характеризующим устойчивую генерацию фуллеренов, однако в этом случае, как показали результаты анализов, концентрация фуллеренов в полученном материале низкая.

Кривые 3 и 4 представляют собой фазовые траектории углерода для режимов ЭВ без пробоя и ЭВ без паузы тока соответственно. Их концы, определяющие давление и температуру углерода в моменты максимального расширения полостей, лежат в области параметров, которые, скорее всего, характерны для образования сажевых частиц, так как материал не содержит фуллеренов и не графитизируется.

Кривая 5 описывает динамику параметров углерода, характеризующую согласованный режим, в процессе которого происходит графитизация продуктов ЭВ.

Таким образом показано, что синтез фуллеренов в процессе электровзрыва графитовых проводников происходит при конденсации углеродного пара в области давлений $P \sim 10^4$ Па и температур от 2000 до 3000 К.

Сопоставление фазовых траекторий вещества и содержания фуллеренов в материалах, полученных при разных параметрах электрического разряда, позволяет сделать выводы о механизме синтеза фуллеренов при ЭВ. Так как при ЭВ с паузой тока запасенная энергия меньше энергии сублимации, то испарение углерода в виде кластеров, состоящих из нескольких атомов, играет, как и при электродуговом получении фуллеренов, определяющую роль. Образование углеродной плазмы, ее джоулев разогрев и быстрое охлаждение в процессе расширения (взрыва) также являются необходимыми условиями синтеза фуллеренов.

Обоснование выбора режимов и условий, необходимых для получения фуллеренов, сделало возможным рекомендовать к использованию новый электровзрывной способ получения фуллеренов, обладающий, по сравнению с электродуговым способом Хаффмана–Кретчера [1], рядом преимуществ, которые достигаются за счет выбора режимов, обеспечивающих однородное испарение графитовых проводников в виде легких кластеров углерода, создания необходимых условий для их слияния и охлаждения в процессе расширения парогазовой полости, попадания углеродных кластеров непосредственно в растворитель, в котором при выпаривании происходит их дальнейшая агрегация.

Авторы выражают благодарность В.А. Крещенко за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа и В.В. Шамко за полезные обсуждения результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kraetschmer W., Lamb L.D., Fosioripoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физич. наук. 1993. 163. № 2. С. 33–60.
3. Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Петриченко В.Н. Электровзрыв графитовых проводников // Матер. X научн. школы-сем. «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 2001. С. 41–42.
4. Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Щербак А.Н. и др. Исследование спектров поглощения света фуллеренсодержащими продуктами электровзрыва // Матер. X научн. школы-сем. «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 2001. С. 44–45.
5. Кацай М.Я., Созин Ю.Н. Фуллериты и влияние на них высоких температур и давлений // Сверхтвердые материалы. 1997.4.С.66-72.
6. Новиков Н.В., Перевертайло В.М., Малоголовец В.Г. и др. Спектроскопия продукта термобарической обработки фуллерита C₆₀ // Сверхтвердые материалы. 1997. 3. С. 5–9.
7. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
8. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon // Carbon. 1996. Vol. 34. № 2. P. 141–153.
9. Мармер Э.Н. Углеродные материалы. М., 1973.
10. Вовченко А.И., Кучеренко В.В., Шамко В.В. Особенности пространственно-временной эволюции парогазовых полостей, генерируемых подводным искровым разрядом // ЖПМТФ.1978. № 6. С. 58–64.
11. Шамко В.В. Динамика пассивной стадии подводного электровзрыва // Электроразрядные процессы: теория, эксперимент, практика. Киев, 1984. С. 40–52.
12. Рябинин А.Г., Рябинин Г.А., Волчков В.А. и др. К вопросу об электрическом разряде в жидкой среде // Электронная обработка материалов. 1983. № 4. С. 67–69.
13. Рябинин А.Г., Рябинин Г.А. Экспериментальные исследования энергии газового пузыря при электрическом разряде в воде // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 4. С. 881–884.
14. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
15. Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер П.А. Кинетическая модель образования фуллеренов C₆₀ и C₇₀ при конденсации углеродного пара // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 70–84.

Поступила 01.04.2002

Summary

It is shown, that during electrical explosion of graphite conductors with a pause of a current the fullerenes synthesis is possible. The yields of electroexplosion are explored by a method X-ray-structure of the analysis. Dynamics of phase changes of beam-lead carbon is calculated during electroexplosion. The requirements necessary for fullerenes synthesis are obtained.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ ИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ВЫНУЖДЕННОМ ДВИЖЕНИИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

**Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
Государственный аграрный университет Молдовы,
ул. Мирчеишть, г. Кишинев, MD-2049, Республика Молдова*

1. Общие соображения. В процессе электроосаждения примесей из дисперсной среды при ее прокачке в рабочей ячейки ($ABCD$, рис.1), например, в случае электрической очистки (ЭО), продольные составляющие скорости \vec{v}_0 обычно малы, составляя $v_0 \geq 0,1-1,0$ мм/с [1]. Малы также и скорости \vec{u} осаждения частиц на собирающий электрод (CD) под воздействием внешнего постоянного электрического поля. Ввиду этого в целом (скорость $\vec{V} = \vec{v}_0 + \vec{u}$, рис. 1) движение частиц носит ламинарный характер. Однако, поскольку несущая фаза диэлектрическая, а электрические поля сильные ($E \geq 2$ кВ/см), в среде возникают электроконвективные течения [2], что приводит к общей гидродинамической картине движения в виде ламинарного перемешивания.

Такое движение благоприятствует осадительному процессу, так как интенсифицирует частоту попадания частиц на осадительный электрод, играющий и роль ловушки для заряженных примесей, из-за возникновения на поверхности электродов сильных зеркальных электростатических взаимодействий [3, 4].

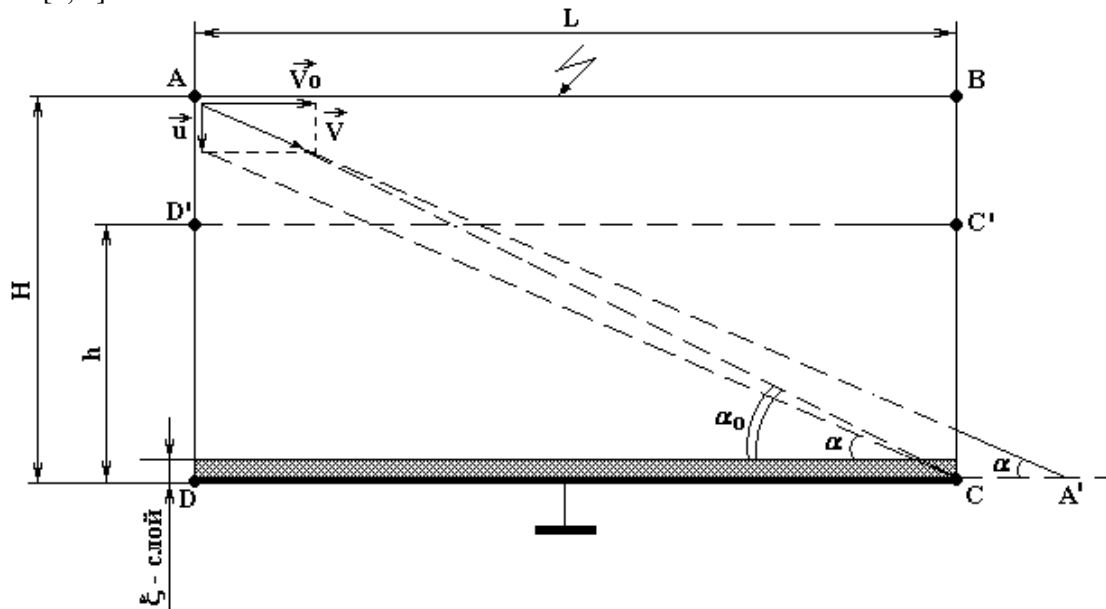


Рис. 1. Расчетная схема процесса электроосаждения.

Тем не менее, несмотря на беспорядочный характер движения дисперсной среды, усреднив, как и в случае турбулентности [5], уравнение Навье–Стокса по поперечному сечению ячейки, можно выделить продольную составляющую скорости. Подразумеваем под v_0 скорость, которую можно определить как отношение расхода жидкости Q через ячейку к некоей эффективной площади поперечного сечения S :

$$\nu_0 \equiv Q/S. \quad (1)$$

Аналогично можно поступать и с поперечной составляющей скорости частиц \vec{u} , подразумеваемая под ней суммарную – усредненную миграционную составляющую – u_E и конвективную – u_0 :

$$u = u_E + u_0. \quad (2)$$

Первое слагаемое в (2) можно определить по формуле

$$u_E = bqE, \quad (3)$$

где q – заряд частицы, а b – ее подвижность, в стоковом приближении равная,

$$b = \frac{1}{6\pi\eta a}; \quad (4)$$

a – радиус частицы.

Конвективная составляющая в свою очередь состоит из двух частей: вынужденной, обусловленной прокачкой ν_\perp , и электрической, обусловленной электроконвекцией – ν_j . Последнюю можно оценить по электрическому току утечки в цепи высокого напряжения согласно формуле [2]:

$$\nu_j = c \cdot \frac{\nu}{l} \cdot \left(\frac{j}{\kappa} \frac{l^3}{\gamma \nu^2} \right)^m, \quad (5)$$

здесь ν – кинематическая вязкость среды, l – характерный размер течения, j – характерная плотность тока, κ – подвижность заряженных частиц ($\kappa = bq$), обусловливающих объемный заряд, γ – массовая плотность среды, c – коэффициент пропорции ~ 1 .

Показатель степени $1 \geq m \geq 0,5$, причем уменьшается от $m = 1$ в ламинарном режиме до $m = 0,5$ – в турбулентном. Что касается ν_\perp , то эту скорость можно оценить из общих соображений теории пограничного слоя [5]

$$\nu_\perp = c_0 \cdot \text{Re}^{-\frac{1}{2}} \cdot \nu_0, \quad (6)$$

где c_0 – числовой эмпирический коэффициент пропорциональности ($c_0 \sim 1$), Re – число Рейнольдса, равное $\text{Re} = \frac{\nu_0 l}{\nu}$.

Таким образом, окончательно будем иметь:

$$u = u_E + \nu_j + \nu_\perp. \quad (7)$$

Относительно характерных размеров – l , фигурирующих в условиях задачи, заметим, что если электрический ветер в жидкости [2] обуславливается насечками на лаковой изоляции проволоки, на которой подаются высокое напряжение U [1], то скорость в непосредственной близости к насечке определится плотностью тока от поверхности насечки и ее характерным размером. Поэтому течение представляется в виде струек, исходящих от отдельных точек поверхности. Усредненная по поверхности проволоки скорость, очевидно, будет определяться средней плотностью электрического тока, равной

$$j = I / \pi d_0 L, \quad (8)$$

где I – полный ток утечки через ячейку, d_0 – диаметр проволоки, L – ее длина, совпадающая приблизительно с длиной ячейки [1]. Характерным размером будет не расстояние между электродами H а диаметр проволоки, $l \equiv d_0$. Напротив, в формуле для Re в (6) характерным размером будет не d_0 , а $l \equiv H$, так как масштаб завихренностей (ламинарных) определится меньшим из поперечных размеров ячейки (предположительно – H).

Переходим к основному вопросу – о влиянии вынужденного движения на остаточную концентрацию примесей на выходе из ячейки. Будем исходить из простейшей модели о ламинарном продольном течении со скоростью ν_0 , сквозь которое в поперечном направлении движутся частицы с постоянной скоростью u , определенной формулой (7). Полагая $\vec{\nu}_0 = \text{const}$, $\vec{u} = \text{const}$, из рис. 1 заме-

чаем, что при указанных скоростях частица A из крайнего верхнего левого угла попадет в точку A' , за пределами осадительного электрода DC . Так как $D'C \parallel AA'$, то на этот электрод попадут частицы, находящиеся в слое ниже некоторого уровня h ; частицы верхнего слоя $ABC'D'$ очистке подвергаться не будут, в то время как нижний слой $DCC'D$ в идеальном случае полностью должен быть очищенным.

2. Остаточная концентрация на выходе из электрофилтра

Из сказанного следует, что концентрация на выходе из электрофилтра определится по формуле

$$\varphi(t) = \frac{m_0 + m_1}{M} = \frac{m_0}{M} + \frac{m_1}{M}, \quad (9)$$

где M – общая масса среды во всей ячейке, m_0 – то же, части $ABC'D'$, m_1 – то же части $DCC'D'$. Первое слагаемое в (9) будет равно:

$$\frac{m_0}{M} = \frac{\gamma v_0 \varphi_0}{\gamma v} = \frac{\gamma B(H-h)\varphi_0}{\gamma BH} = \varphi_0(1-h^*), \quad (10)$$

$\varphi_0 = \varphi(0)$ – начальная концентрация, B – ширина ячейки, кроме того введена безразмерная высота очищаемого слоя

$$h^* \equiv h/H. \quad (11)$$

Из рис.1 видно, что

$$h = L \cdot \operatorname{tg} \alpha = L \cdot \frac{u}{v_0}. \quad (12)$$

Также заметим, что при малых скоростях, в том числе и в неподвижной жидкости, а еще точнее при

$$v_0 \leq v_{\text{окр}} = \frac{L}{H} \cdot u \quad (13)$$

все частицы должны попасть на собирающий электрод, по этому, строго говоря, формула для h имеет вид:

$$h = \begin{cases} H & \text{при } v_0 \leq v_{\text{окр}}, \\ L \cdot \frac{u}{v_0} & \text{при } v_0 > v_{\text{окр}}. \end{cases} \quad (14)$$

Поделив на H и $v_{\text{окр}}$, соответственно получим

$$h^* = \begin{cases} 1 & \text{при } v_0^* \leq 1, \\ \frac{Lu}{Hv_0} & \text{при } v_0^* > 1, \end{cases} \quad (14a)$$

причем $*$ обозначает безразмерную продольную скорость

$$v_0^* \equiv \frac{v_0}{v_{\text{окр}}} = \frac{H}{L} \cdot \frac{v_0}{u}. \quad (15)$$

Таким образом, формулы (10) – (15) полностью определяют первую часть остаточной концентрации в общей формуле (2). Вторая часть, то есть m_1/M определится как для неподвижной среды (обозначим ее $\varphi_1(t)$) [6]:

$$\varphi_1(t) = \varphi_{10} \cdot \frac{(1-v)e^{-\lambda t}}{1-ve^{-\lambda t}} \equiv \varphi_{10} \cdot \frac{1-v}{e^{\lambda t} - v}, \quad (16)$$

где в соответствующих формулах для ν и λ из указанной работы [6] следует заменить l , обозначающее расстояние между электродами, на h , то есть на толщину обрабатываемого слоя. В формулах для напряженности поля E_0 l следует заменить на H , так как E_0 определяется фактически расстоянием между электродами, $l = H$. В результате для остаточной концентрации при вынужденном движении окончательно получим (в нормированном виде $\varphi^* \equiv \varphi/\varphi_0$)

$$\varphi^* = 1 - h^* + h^* \cdot \frac{1 - \nu}{e^{\lambda t} - \nu}, \quad (17)$$

где (см. обозначения [6]) с учетом сделанных замечаний

$$\nu = \frac{|\rho_1| \cdot h \cdot \varphi_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_0}; \quad \lambda \equiv \frac{bqE_0(1 - \nu)}{h}; \quad (18)$$

$$E_0 \equiv \frac{U}{H} + \frac{\sigma_q}{\varepsilon_0 \varepsilon_2}; \quad \sigma_q = j(\tau_2 - \tau_1),$$

U – разность потенциалов между электродами, σ_q – поверхностная плотность зарядов на границе раздела “осаждаемый ξ –слой-среда” (рис. 1), $|\rho_1|$ – абсолютная величина плотности объемных зарядов в осаждаемом слое; индексы “1” и “2” относятся к слою и жидкости соответственно. Кроме того, учтено, что начальная концентрация для объема V_1 равна $\varphi_{10} = V_1/V = h/H = h^*$. Для того, чтобы выяснить влияние каждого из параметров процесса ЭО на зависимость $\varphi^*(t)$ представим ее в явном виде:

$$\varphi^*(t) = 1 - \frac{Lu}{H\nu_0} + \frac{Lu}{H\nu_0} \cdot \frac{1 - \frac{\rho_1 \cdot \varphi_0 \cdot L \cdot u}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_0 \nu_0}}{e^{\frac{bqE_0 \varphi_0}{Lu} \left(1 - \frac{\rho_1 \varphi_0 Lu}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_0 \nu_0}\right) t} - \frac{\rho_1 \varphi_0 Lu}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_0 \nu_0}}; \quad (19)$$

у ρ_1 опущен знак модуля, подразумевая в дальнейшем абсолютную величину, которую можно найти по заряду q отдельных частиц и их концентрации в осевшем слое:

$$\rho_1 = nq = \frac{\gamma_1}{m_1} \cdot q = \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \cdot \frac{3}{4\pi R_0^3} \cdot q, \quad (20)$$

где m_1 – масса одной частицы; R_0 – ее радиус; γ_1 – массовая плотность слоя; γ_0 – массовая плотность материала частицы, причем в простейшей модели проводящих частиц (емкостной зарядки)

$$q = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_2 \cdot R_0 \cdot U, \quad (21)$$

где согласно (18), (20)

$$U \cong E_0 l_E \Rightarrow \rho_1 \cong \frac{3\gamma_1 \varepsilon_0 \varepsilon_2 E_0 l_E}{\gamma_0 R_0^2}, \quad (22)$$

(при предполагаемой малости σ_q из-за $\tau_1 \approx \tau_2$), l_E – характерный размер применительно к расчету характерной напряженности E_0 .

3. Обуждение полученных результатов. Качественное сравнение с экспериментом

Сначала выразим формулу (19) через h^* , с тем чтобы выяснить, как влияет вынужденное движение на остаточную концентрацию, ибо h^* обратно пропорционально $\nu_0 \sim Q$:

$$h^* = \frac{Lu}{H\nu_0} = \frac{LS \cdot u}{H \cdot Q} \equiv \frac{V \cdot u}{HQ}. \quad (23)$$

Будем иметь

$$\varphi^*(t) = 1 - h^* + h^* \cdot \frac{1 - \alpha_0 h^*}{e^{\beta_0 (1 - \alpha_0 h^*) t} - \alpha_0 h^*}, \quad (24)$$

где обозначено

$$\alpha_0 \equiv \frac{\rho_1 \varphi_0 H}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_0}; \quad \beta_0 \equiv \frac{bqE_0}{H}. \quad (25)$$

С увеличением расхода в соответствии с формулой (14а) h^* убывает от 1 до 0. Для предельных значений из (24) следует

$$\varphi^*(t) \Big|_{h^* \rightarrow 1} \rightarrow \frac{1 - \alpha_0}{e^{\beta_0 (1 - \alpha_0) t} - \alpha_0} \equiv \frac{1 - \nu}{e^{\beta t} - \nu}, \quad (26)$$

ибо $\alpha_0 \rightarrow \nu$; $\beta_0 (1 - \alpha_0) \rightarrow \beta$;

$$\varphi^*(t) \Big|_{R^* \rightarrow 0} \rightarrow 1. \quad (27)$$

Оба результата представляются естественными, так как в случае (26) жидкость считается неподвижной, как в работе [6], а в случае (27) – вся жидкость успевает пройти рабочую ячейку, не успев подвергаться обработке.

Формула (24) удовлетворяет предельным требованиям по времени t :

$$\varphi^*(t) \Big|_{t \rightarrow 0} \rightarrow 1 - h^* + h^* = 1 \quad (28)$$

$$\varphi^*(t) \Big|_{t \rightarrow \infty} \rightarrow 1 - h^* + h^* \cdot \frac{1}{\infty} = 1 - h^* = \varphi_\infty^* \quad (29)$$

в соответствии с экспериментальными данными [1, 6, 7] о наличии у $\varphi^*(t)$ асимптоты $\varphi_\infty^* \neq 0$.

Для выяснения влияния самого электрического поля на процесс очистки перепишем формулу (19) с учетом (22), а также для определенности будем допускать $u = \kappa E_0 = u_E$.

Тогда получим:

$$\varphi^*(t) = \left(1 - \frac{L\kappa E_0}{H\nu_0}\right) + \frac{L\kappa E_0}{H\nu_0} \cdot \frac{1 - \frac{3\gamma_1 \varphi_0 l_E L\kappa E_0}{\gamma_0 R_0^2 \nu_0}}{e^{\frac{\nu_0}{L} \left(1 - \frac{3\gamma_1 \varphi_0 l_E L\kappa E_0}{\gamma_0 R_0^2 \nu_0}\right) t} - \frac{3\gamma_1 \varphi_0 l_E L\kappa E_0}{\gamma_0 R_0^2 \nu_0}}. \quad (30)$$

Из этой формулы прежде всего заметно, что φ_∞^* убывает с ростом напряженности поля (слагаемая в круглых скобках за знаком “=”), то есть степень очистки в стационарном режиме ($t \rightarrow \infty$) возрастает. А поскольку формула (30) содержит E_0 всюду в виде дроби E_0/ν_0 , то представляется, что влияние поля на процесс очистки качественно противоположно влиянию вынужденной прокачки.

Типичный вид экспериментальных зависимостей $\varphi^*(t)$ при различных расходах и напряжениях U показан на рис. 2, 3 [1, 6, 7]. Аналогичные кривые описывает и формула (17).

Относительно количественной стороны вопроса необходимо отметить, что модель слоистого ламинарного течения жидкости через электрофильтр, имеющий форму параллелепипеда (рис. 1) слишком идеализирована. Реальный электрофильтр содержит обычно различные приспособления для улавливания частиц (“ловушки”) и их траектории гораздо сложнее, нежели представленные на рис. 1. Однако ситуацию можно скорректировать поправочными эмпирическими коэффициентами и

прежде всего в формулах для h^* , ибо они так или иначе содержат эффективные параметры рассматриваемого процесса. Более того, допускается обобщение формулы (17) путем введения некоей степени у h^* , то есть заменой $h^* \rightarrow (h^*)^m$, где формула (17) выступает частным случаем при показателе степени $m = 1$. Причем эта модификация тем более приемлема, поскольку она не влияет на предельные случаи.

В целях получения расчетных обобщенных зависимостей (типа критериальных) формулу (17) предпочтительней представить в виде ($m = 1$ – частный случай (17))

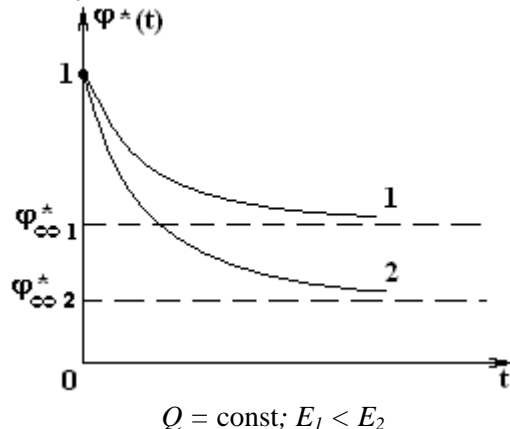
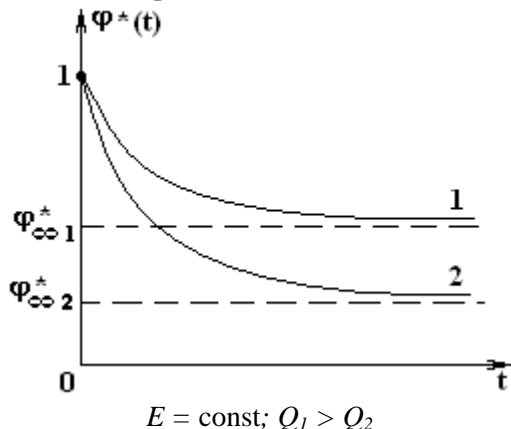


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации φ^* примеси от времени обработки t при постоянной напряженности поля $E = \text{const}$ и различных расходах жидкости Q . Q_1 (кривая 1) и Q_2 (2); $Q_1 > Q_2$.

Рис. 3. Зависимость остаточной концентрации примеси φ^* от времени обработки t при постоянном расходе $Q = \text{const}$ и различных напряженностях поля E . $E_1 < E_2$, E_1 (кривая 1), E_2 (2).

$$\varphi^* = 1 - (h^*)^m \cdot \frac{1 - e^{-\lambda t}}{1 - \nu e^{-\lambda t}}, \quad (31)$$

откуда прозрачнее просматриваются частные предельные случаи. Возможно, потребуется модификация h^* в формулах (18) для λ и ν . Все это, однако, послужит предметом дальнейших исследований и обработки экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в электрическом поле. 2001. № 5. С. 34–39.
2. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М. 1957.
4. Миролюбов Н.Н., Костенко М.В. и др. Методы расчета электрогидродинамических полей. М., 1963.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М., 1986.
6. Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А., Леу В.И. К теории очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле // Электронная обработка материалов. Кишинев, 2001. № 6. С. 35–40.
7. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Релаксационные процессы в электрогидродинамике. Современные проблемы электродинамики и электрогидродинамики жидкостей // Сб. докладов VI Международной научной конференции. Санкт-Петербург, июнь 2000. С. 210–213.

Поступила 24.05.2002

Summary

A calculation of the process of electric precipitation of mechanical impurities from the dielectric liquid at its forced movement in DC field is presented. The model takes into consideration electroconvective flow and shear character of laminar flow of the liquid through the electrofilter. Formula for calculation of residual impurity concentration is obtained.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПЛАЗМОЙ КОМБИНИРОВАННОГО РАЗРЯДА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

В современной технике формирования и обработки тонких пленок все более широкое применение начинает находить плазма газового разряда, возбуждаемая под действием электромагнитных полей диапазона сверхвысокой частоты (СВЧ) [1, 2]. Это обусловлено тем, что СВЧ разряд обеспечивает повышенную эффективность ионизации и соответственно высокие скорости газоплазменных реакций ионизированной среды с поверхностью твердого тела [3, 4].

Одной из разновидностей СВЧ разряда является комбинированный разряд, формируемый путем наложения на СВЧ разряд электромагнитного поля низкочастотного (НЧ) или высокочастотного (ВЧ) диапазона, обеспечивающего возбуждение самостоятельного газового разряда. При таком способе поддержания плазмы появляется возможность дополнительного управления энерговкладом в плазменный объем и энергией заряженных плазменных частиц [5], что в свою очередь существенно изменяет физико-химические процессы в объеме неравновесной плазмы и на границе раздела плазма – твердое тело.

Совместное воздействие разночастотных полей ускоряет протекание плазменных процессов, позволяет эффективно управлять качественным составом и энергетическими характеристиками плазмы вблизи поверхности подложки, способствует достижению более равномерного распределения характеристик плазмы в зоне формирования разряда или обработки подложек, повышает качество процесса за счет введения дополнительного, легко автоматизируемого канала управления процессом обработки.

Комбинированные разряды этого типа являются новым, малоизученным явлением, которое требует всестороннего исследования для понимания протекающих в нем процессов, разработки инженерных методов расчета разрядных узлов и выработки обоснованных рекомендаций по их применению в процессах вакуумной плазменной обработки материалов.

Исследования проводились с использованием разрядного устройства на базе цилиндрического резонатора в форме замкнутого в кольцо волновода, на внутренней стенке которого имеются щели для излучения СВЧ энергии. Внутри резонатора размещена вакуумируемая кварцевая камера, закрытая с торцов металлическими крышками. В верхнем торце расположен изолированный электрод, на который подается НЧ потенциал. На нижнем торце располагается заземленный подложкодержатель – электрод.

Схема исследуемого разрядного устройства представлена на рис.1.

В качестве СВЧ генератора использовался магнетрон с частотой генерации 2,45 ГГц, питаемый высоковольтным импульсным напряжением частотой 50 Гц.

Выбор СВЧ и НЧ разрядов обусловлен характером поглощения электромагнитных волн в разрядах, механизмами процессов, протекающих в объемных и электродных планарных плазменных реакторах, возможностью эффективного управления ходом технологического процесса обработки образца. Объемная СВЧ–разрядная система служит для эффективной диссоциации и ионизации молекул плазмообразующего газа, а низкочастотная емкостная система с плоскопараллельными электродами позволяет организовать прецизионную плазменную обработку образца направленным потоком химически активных частиц.

Перед проведением экспериментов была выявлена оптимальная конфигурация элементов разрядной системы, при которой наблюдалось стабильное горение СВЧ разряда и удовлетворительное согласование СВЧ поля с газовым разрядом. Такой конфигурации удалось добиться путем поиска наилучшего расположения электродов, создающего оптимальные условия для возбуждения и

горения СВЧ разряда. При этом эффективность поглощения СВЧ энергии плазмой газового разряда составляла около 55–60%.

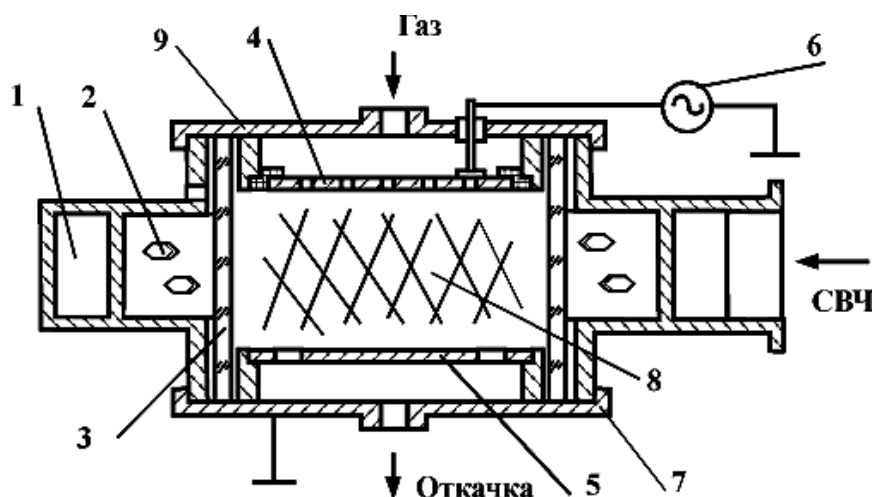


Рис. 1. Схема комбинированного разрядного устройства: 1 – волновод; 2 – отверстия связи; 3 – кварцевая камера; 4 – потенциальный электрод; 5 – заземленный электрод; 6 – НЧ генератор; 7 – нижняя крышка; 8 – плазма; 9 – съемная верхняя крышка.

Эксперименты по травлению монокристаллического кремния в плазме разрядов CF_4 и SF_6 показали следующее.

На рис. 2 представлены результаты изучения зависимости скорости травления кремния от мощности СВЧ излучения.

Эксперимент проводился при давлении в рабочей камере плазмотрона $p = 10$ Па и значении НЧ-потенциала $U_{\text{нч}} = 600$ В. Из полученных зависимостей видно, что с увеличением мощности СВЧ излучения скорость травления возрастает. Причем при одинаковых мощностях СВЧ излучения скорость травления в плазме CF_4 оказывается больше, чем в плазме SF_6 .

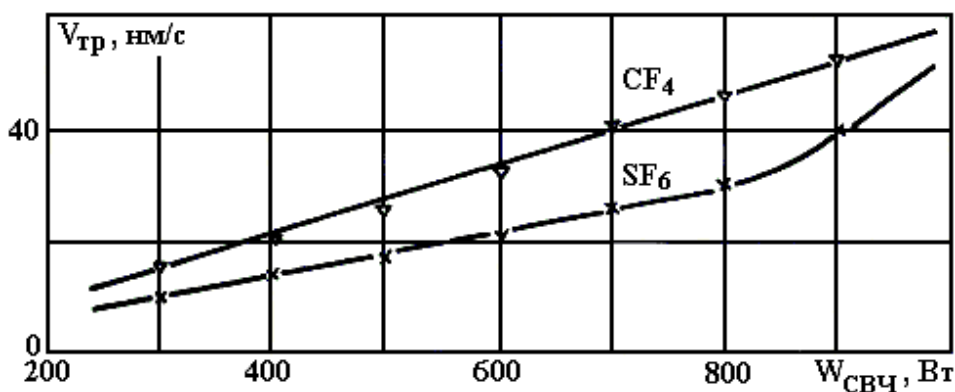


Рис. 2. Зависимость скорости травления кремния от мощности СВЧ излучения.

На рис. 3 приведены зависимости скорости травления от давления в рабочей камере. Обработка проводилась при мощности СВЧ излучения $W_{\text{СВЧ}} = 700$ Вт и НЧ потенциале $U_{\text{нч}} = 600$ В.

Из представленных зависимостей видно, что максимальная скорость травления для плазмы CF_4 наблюдается при давлении $p = 10$ Па, а для плазмы SF_6 – при $p = 5$ Па. С изменением как в большую, так и в меньшую сторону скорость травления падает. Это можно объяснить следующим образом. Понижение рабочего давления приводит к заметному уменьшению степени ионизации, в результате чего разряд “гаснет”. При определенной величине энергии СВЧ излучения ионизироваться может только определенное количество газа, причем максимальная скорость травления наблюдается в случае оптимального сочетания степени ионизации и длины свободного пробега частиц. При постоянных мощностях СВЧ излучения и потенциала на подложкодержателе–электроде с увеличением давления газа степени диссоциации и ионизации газа не изменяются, концентрация

молекул в объеме камеры увеличивается, вследствие чего уменьшается длина свободного пробега частиц и скорость травления падает.

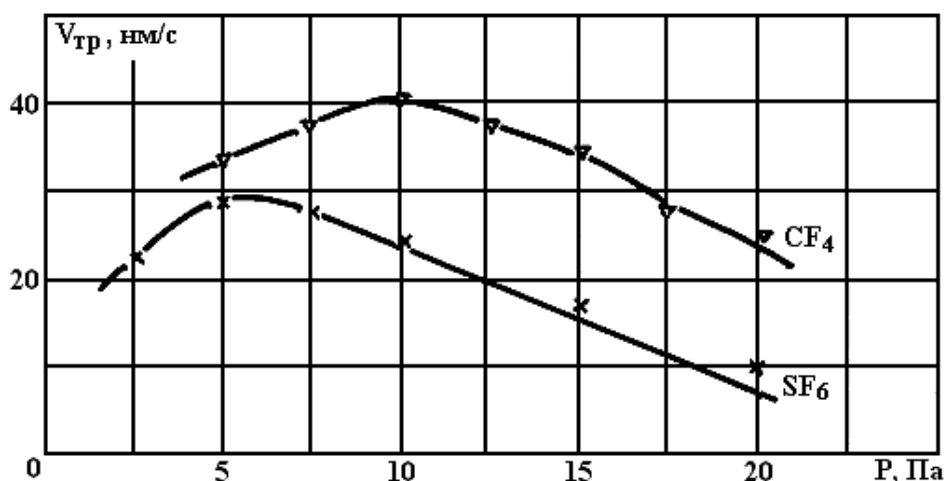


Рис. 3. Зависимость скорости травления кремния от давления в рабочей камере.

На рис. 4 приведены зависимости скорости травления кремния от величины НЧ потенциала на подложкодержателе–электроде.

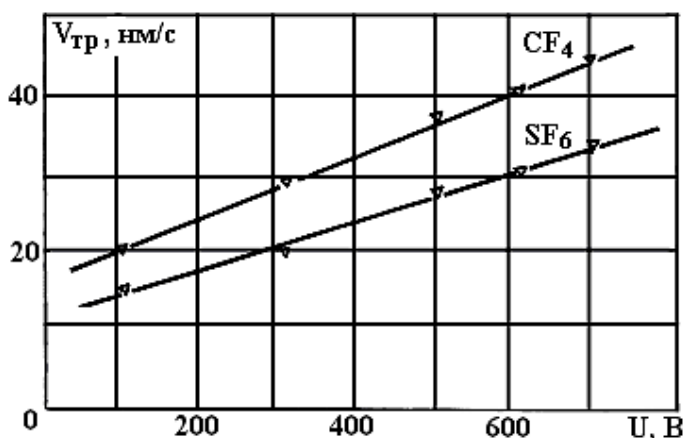


Рис. 4. Зависимость скорости травления кремния от величины НЧ потенциала на подложкодержателе–электроде.

Исследования проводились при мощности СВЧ излучения $W_{\text{свч}} = 700$ Вт и давлении $p = 10$ Па. Как видно из представленных данных, скорость травления возрастает с увеличением НЧ потенциала.

Однако чрезмерное повышение НЧ потенциала, прикладываемого к подложкодержателю – электроду, может привести к переходу разряда из тлеющего в дуговой, что способствует резкому увеличению температуры частиц и к разрушению поверхности образца.

Для установок плазменного травления чрезвычайно важна воспроизводимость энергетического состояния плазмы во времени и от цикла к циклу обработки. Поэтому были проведены эксперименты по травлению 14 образцов в плазме CF_4 . Результаты этих экспериментов приведены на рис. 5. Как видно из графика, воспроизводимость результатов от цикла к циклу обработки является достаточно высокой.

Изменение частоты поля, прикладываемого к подложкодержателю–электроду, оказывает значительное влияние на профиль и морфологию дна лунки травления кремния. Эксперименты показали, что при частоте ВЧ напряжения $f_{\text{вч}} = 13,56$ МГц профиль травления получается более пологим, чем при частоте $f_{\text{нч}} = 35$ кГц. Таким образом, изменяя частоту электромагнитного сигнала, подаваемого на подложкодержатель–электрод, можно получать профили травления необходимой конфигурации, то есть обеспечивать требуемую анизотропию травления. При этом необходимо учитывать тот факт, что по мере понижения частоты этого сигнала возрастает степень дефектности дна лунки

травления, обусловленной эффектами химического и физического взаимодействия тяжелых заряженных частиц с обрабатываемым материалом.

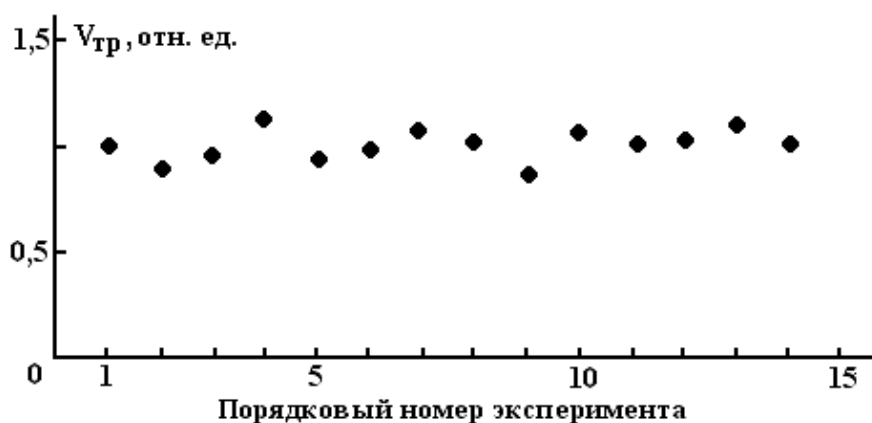


Рис. 5. Воспроизводимость результатов плазменной обработки от цикла к циклу (травления кремния в CF_4).

Результаты экспериментов показали, что разработанное разрядное устройство реализует процесс, сходный с ионно–химическим травлением образцов в плоской электродной системе, но отличающийся от обработки в традиционных планарных реакторах количественными и качественными показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуляев Ю.Ф., Яфаров Р.К. Микроволновое ЭЦР вакуумно-плазменное воздействие на конденсированные среды в микроэлектронике (физика процессов, оборудование) // Зарубежная электронная техника. 1997. № 1. С. 77–120.
2. Достанко А.П., Бордусов С.В., Свадковский И.В. и др. Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. Том 2. / Под общ. ред. А.П. Достанко. Минск, ФУАинформ, 2001.
3. Батенин В.М., Климовский И.И., Лысов Г.В., Троицкий В.Н. СВЧ-генераторы плазмы: Физика, техника, применение. М., 1988.
4. Лебедев Ю.А. Химическая активность неравновесной плазмы. Состояние и перспективы исследований // Химическая физика. 1996. Т. 15. № 5. С. 95–100.
5. Бордусов С.В., Кулинович В.А. Оптическая характеристика комбинированного (СВЧ и НЧ поля) разряда в условиях низкого вакуума // Известия Белорусской инженерной академии. 2001. №1(11)/3. С. 176–178.

Поступила 27.05.2002

Summary

The results of technological tests of the designed and manufactured discharge device intended for a plasma etching of materials used in microelectronic fabrication are presented. The main feature of the process, realized in that device, is a controllable action on a material surface by chemically active particles, formed in a combined (microwave and low frequency fields) discharge. The experimental results demonstrated high quantitative and qualitative performances of processes of removing materials (in particular etching of monocrystalline silicon) in the designed discharge device.

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ РАСТВОРОВ ТЛЕЮЩИМ И ДИАФРАГМЕННЫМ РАЗРЯДАМИ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия*

1. Введение

Хорошо известно, что газоразрядная плазма инициирует различные химические превращения в газовой фазе и на контактирующих с плазмой поверхностях за счет действия химически активных частиц, образующихся в зоне плазмы при горении разряда. В связи с этим газовый разряд атмосферного давления находит разнообразные применения для очистки и стерилизации жидкостей и поверхностей материалов. Так, большое количество исследований посвящено проблеме очистки воды посредством высоковольтных электроимпульсных разрядов в жидкости [1, 2]. Другая часть работ связана с процессами дезинфекции воздуха, пищевых продуктов и производственных емкостей компонентами барьерного разряда в воздухе или воздушной смеси газов [3, 4]. Однако отсутствие единых научных представлений о механизме и степени бактерицидного действия каждого из воздействующих факторов и недостатки традиционно используемых методов, позволяющих обрабатывать лишь узкий спектр объектов, приводят к необходимости поисков иных видов газоразрядной активации, которые обеспечивают высокий бактерицидный эффект за короткие промежутки времени. В этом отношении применение плазменно-электролитных систем оказывается более эффективным и универсальным методом. Их действие содержит в себе стерилизующие компоненты нескольких традиционных способов (химически активные частицы, УФ излучение, ударная волна), включая их достоинства и устраняя большую часть недостатков. Однако использование таких разрядов в целях очистки и дезинфекции пока крайне ограничено. В связи с этим целью работы стало исследование стерилизующего действия газовых разрядов атмосферного давления с электролитными электродами на водные растворы электролитов.

2. Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве исследуемых разрядов в работе использованы тлеющий и диафрагменный газовые разряды атмосферного давления с электролитными электродами. В отличие от хорошо изученного [5, 6] тлеющего разряда, горящего между металлическим электродом и поверхностью раствора, диафрагменный разряд возникает в объеме электролита, когда в месте сужения токового канала (например, в диафрагме) из-за перегрева образуется паровой пузырь, в котором при достаточно высокой ЭДС источника происходит электрический пробой. Нестационарность и импульсный характер разряда приводят к возникновению избыточного давления в микрообъеме плазмы при длительности разрядного импульса 1–2 мс, что сопровождается образованием ударной волны в зоне горения разряда.

Принципиальные схемы разрядных ячеек представлены на рис. 1. Кварцевая ячейка объемом 50 мл снабжалась охлаждающей «рубашкой» во избежание влияния температурного фактора на стерилизующее действие разряда и мешалкой для равномерной обработки всего исследуемого раствора. Electroды, выполненные из молибдена или графита, впаивались в крышку плазмохимической ячейки. Высоковольтный источник питания, используемый для зажигания тлеющего газового разряда, и электрический блок для генерирования диафрагменного разряда позволяли задавать следующие электрические параметры разрядов: $I = 50$ мА, $U = 1500$ В – для тлеющего разряда; $I = 30$ – 100 мА, $U = 500$ В – для диафрагменного разряда.

В качестве микробных тест-культур использовали штаммы аспарогенных бактерий *Escherichia coli M-17* и *Staphylococcus aureus*, концентрации которых изменялись от 10^3 до 10^7 клеток на 1 мл исследуемого раствора.

Объектами исследования служили водный раствор хлорида натрия с концентрацией 2 г/л и

технологический раствор, содержащий смесь гидроксида натрия ($c = 1,5$ г/л) и НТФ ($c = 2,5$ г/л). Выбор объектов обусловлен широтой их использования в способах и устройствах для обеззараживания растворов, материалов и емкостей (NaCl) и в процессах облагораживания текстильных материалов (щелочные агенты с добавками органического стабилизатора НТФ).

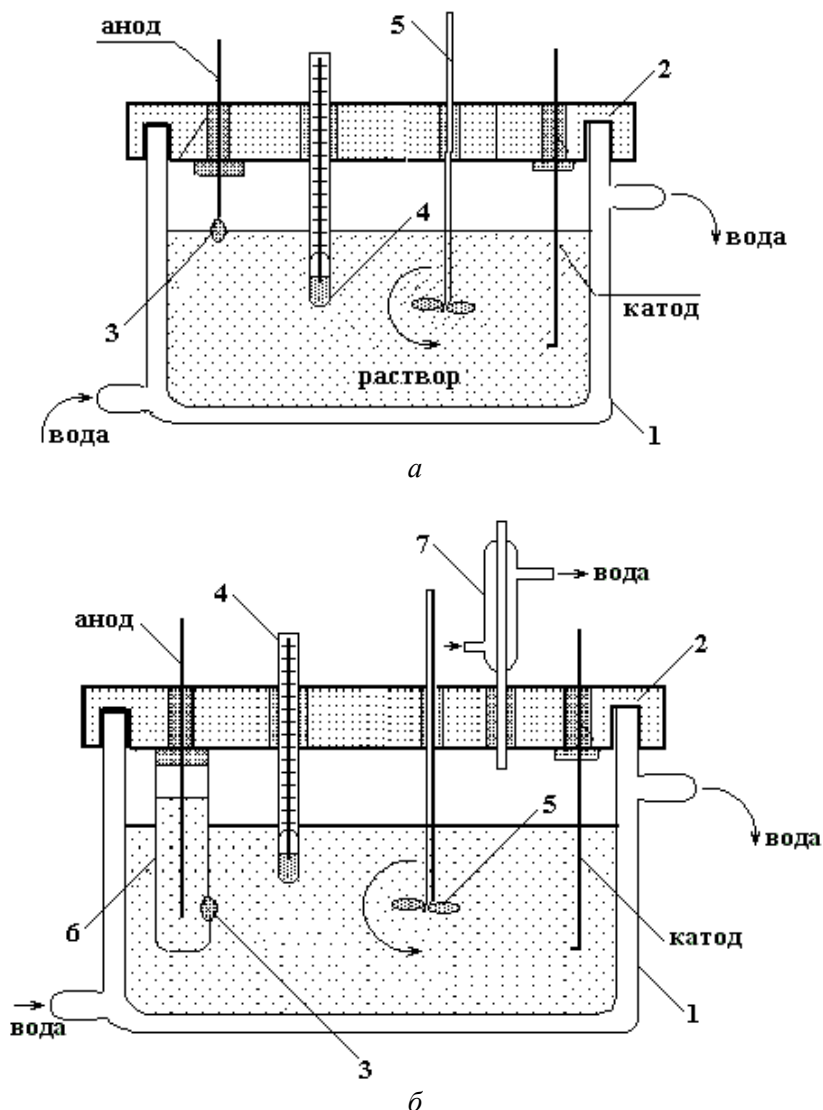


Рис. 1. Принципиальные схемы плазмохимических ячеек:

1 – корпус ячейки с охлаждающей рубашкой; 2 – кварцевая крышка разрядной ячейки; 3 – зона плазмы; 4 – термометр; 5 – электрическая мешалка; 6 – кварцевая ампула с диафрагмой; 7 – обратный холодильник. а – ячейка для генерирования тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом; б – ячейка для инициирования диафрагменного газового разряда.

При проведении эксперимента к 49 мл стерильного водного раствора NaCl добавляли 1 мл микробной суспензии определенного разведения для получения 50 мл исследуемой зараженной среды с заданной концентрацией бактериальных клеток. Температура раствора во всех сериях опытов составляла 15°C . После газоразрядной обработки длительностью от 1 до 20 минут активную среду объемом 0,1 мл высевали из емкостей на поверхность среды. Эндо с соблюдением правил асептики, распределяя равномерно по всей поверхности стерильным шпателем. Посевы инкубировали в термостате при температуре 37°C , подсчет колониеобразующих единиц выполняли через 24 часа по характерным культуральным свойствам колоний соответствующих микроорганизмов.

Для исследования бактерицидного действия растворов, подвергнутых активации диафрагменным разрядом, стерильный раствор NaCl обрабатывался 2–10 минут; затем в ячейку производился засев микробной культуры. Через определенные промежутки времени (от 0,5 до 1 минуты) из ячейки отбирались пробы объемом 0,1 мл для отслеживания динамики гибели бактерий.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

В ходе эксперимента обнаружен высокий стерилизующий эффект газоразрядной плазмы и сравнивалась выживаемость бактериальной культуры при изменении типа газоразрядного воздействия. Полная стерильность растворов в зависимости от экспозиции, типа и интенсивности разряда, природы стерилизуемого объекта, концентрации и природы бактериальной культуры достигалась за 1–20 минут.

В таблице и на рис. 2 приведены результаты исследований по количественной оценке непосредственного влияния разрядов на бактериальные клетки, присутствующие в водном растворе NaCl при различных условиях активации.

Влияние тлеющего и диафрагменного разрядов на степень стерилизации водных растворов NaCl

| Состав среды | $K_{кое}$, кл/мл | Бактериальная культура | Тип разряда | Длительность газоразрядного воздействия, мин. | | |
|--------------|-------------------|------------------------|---------------|---|-----|-----|
| | | | | СПК | РЕО | ЭПС |
| I | 10^4 | E.coli M-17 | тлеющий | 6 | 11 | 16 |
| II | 10^4 | – | – | 5 | 10 | 15 |
| II | 10^7 | – | – | 10 | 16 | 20 |
| II | 10^4 | – | диафрагменный | 1 | 2.5 | 3 |
| II | 10^7 | – | – | 5 | 10 | 12 |

Примечание: Активные среды: I – раствор NaOH ($c = 1,5$ г/л) и НТФ ($c = 2,5$ г/л); II – раствор NaCl ($c = 2$ г/л); $K_{кое}$ – число колониеобразующих единиц в 1 мл исследуемой жидкости; СПК – плотность колоний; РЕО – редкие единичные образования; ЭПС – эффект полной стерилизации.

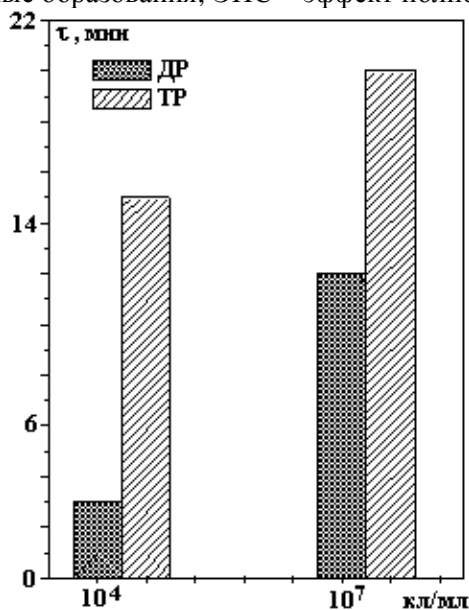


Рис. 2. Время достижения эффекта полной стерилизации раствора с разным содержанием микроорганизмов при воздействии на раствор тлеющим и диафрагменным разрядами.

Независимо от начальных концентраций бактериальных культур кратковременное газоразрядное воздействие (1–6 минут) значительно снижало плотность колоний исследуемых штаммов вплоть до редких единичных образований и эффекта полной стерильности.

По сравнению с тлеющим разрядом при воздействии диафрагменного разряда, требующего значительно меньших энергетических затрат, эффект полной стерильности достигался в 2–4 раза быстрее, что свидетельствует о большей эффективности угнетающего действия на бактериальную клетку диафрагменного газового разряда (рис. 2).

Степень подавления жизнедеятельности микроорганизмов зависела от экспозиции (рис. 3). Эксперимент показал, что угнетающее действие компонентов тлеющего разряда на микробную

клетку формально может рассматриваться как мономолекулярная реакция, подчиняющаяся логарифмическому закону, математическое выражение которого может быть записано в виде уравнения реакции первого порядка, где N – концентрация микроорганизмов в момент времени t ; N_0 – исходная концентрация микроорганизмов; k – константа скорости:

$$N = N_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (1)$$

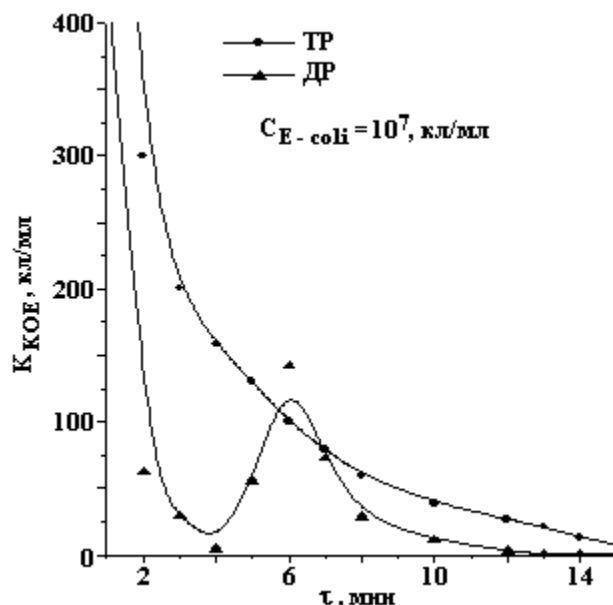


Рис. 3. Зависимость степени подавления жизнедеятельности микроорганизмов от экспозиции тлеющего (1) и диафрагменного (2) разрядов.

Наблюдаемая в случае диафрагменного разряда экстремальная зависимость свидетельствует о проявлении **бактериостатического** эффекта газоразрядной плазмы, заключающегося во временном торможении жизненных функций микробной клетки (задержке роста, способности к размножению), способных частично или полностью восстановиться при изменении внешних условий.

Средняя скорость гибели микроорганизмов (и эффективность газоразрядной активации) зависела не только от тока разряда (рис. 4,а), но также от биологических особенностей бактериальной культуры и массивности обсеменения ею исследуемого объекта, причем зависимость времени стерилизации от исходной концентрации микробных клеток в растворе была практически линейна (рис. 4,б).

Полученные данные свидетельствуют о том, что эффективность газоразрядного воздействия на растворы, содержащие *Staphilococcus aureus*, гораздо ниже, чем в случае *Escherichia coli* (рис. 5), что, по нашему мнению, является следствием различного строения клеточной стенки исследуемых микроорганизмов. Так, толщина стенки *Staphilococcus aureus* составляет 15–20 мкм, а “оболочка” *Escherichia coli* – около 10 мкм [7]. К тому же бактериальные стенки обладают высоко индивидуальными химическими особенностями. Клеточная стенка *Escherichia coli* имеет липопротеидную природу, в ее составе содержится большое количество ароматических аминокислот, аргинина и пролина, тогда как стенка *Staphilococcus aureus* состоит из глицеро-фосфо-протеидного комплекса [8].

При исследовании поведения клеток *Escherichia coli* и *Staphilococcus aureus* в растворе хлорида натрия после его кратковременной активации диафрагменным разрядом обнаружено, что после кратковременной активации (1–3 мин) раствора даже у частично обеззараженной жидкости в период его 1–2 часового хранения происходит полное самообеззараживание. При разбавлении стерильного активированного раствора новой порцией зараженной микробной среды, в течение 2–3 часов достигалась полная стерильность раствора (рис. 6), что свидетельствует о бактерицидных свойствах компонентов самого разряда и обработанной им жидкости. Наведенный эффект действовал не менее нескольких дней.

При последующем хранении не полностью обеззараженного или разбавленного им необработанного водного раствора процесс отмирания выживших и новых микробных колоний продолжался.

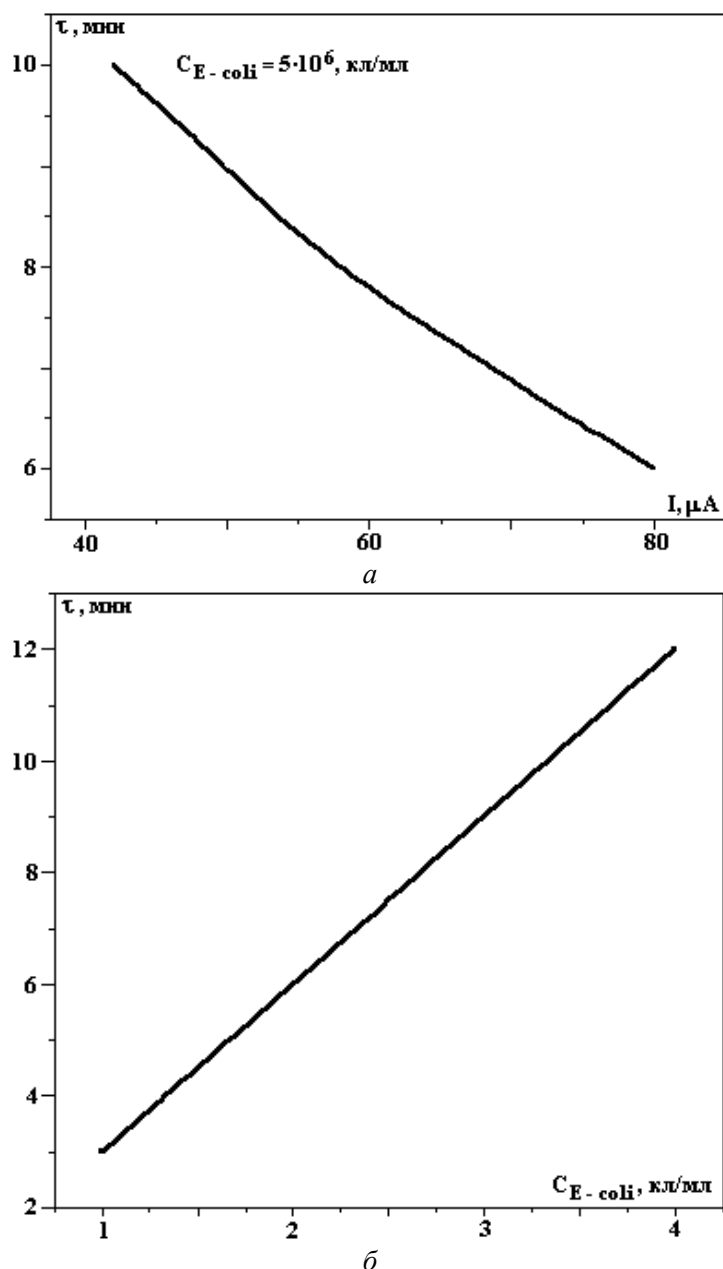


Рис. 4. Зависимость времени стерилизации раствора хлорида натрия диафрагменным разрядом от электрических параметров разряда (а) и степени обсеменения раствора клетками *Escherichia coli* (б).

При использовании тлеющего разряда подобный стерилизующий пост-эффект газоразрядной плазмы не наблюдался.

Анализируя опытные данные и говоря о механизме бактерицидного действия тлеющего разряда, мы предполагаем, что стерилизация среды осуществляется в основном за счет окислительной деструкции оболочек микробных клеток в результате воздействия образующихся при горении разряда химически активных частиц. Характерной особенностью плазменно-растворных систем является то, что они имеют несколько областей образования активных частиц: это зона газовой плазмы и тонкий слой раствора на границе раздела фаз газ–жидкость, где образуются радикалы Н, ОН, О и сольватированные электроны. В этом смысле отличие тлеющего разряда от диафрагменного состоит в том, что в его генерировании участвует воздух, в котором могут дополнительно образовываться атомарные азот, кислород и озон.

Диффундирующие с поверхности раздела фаз газ – жидкость в объем раствора активные частицы проникают внутрь микробной клетки и вступают в реакцию с ее компонентами, ответственными за жизненно важные для микробов процессы ферментативной деятельности (обмена веществ,

дыхания, размножения и др.). При этом в основном происходит окисление ароматических аминокислот, фосфопротеидов и других органических соединений, составляющих микробную оболочку, а затем и их полное разрушение.

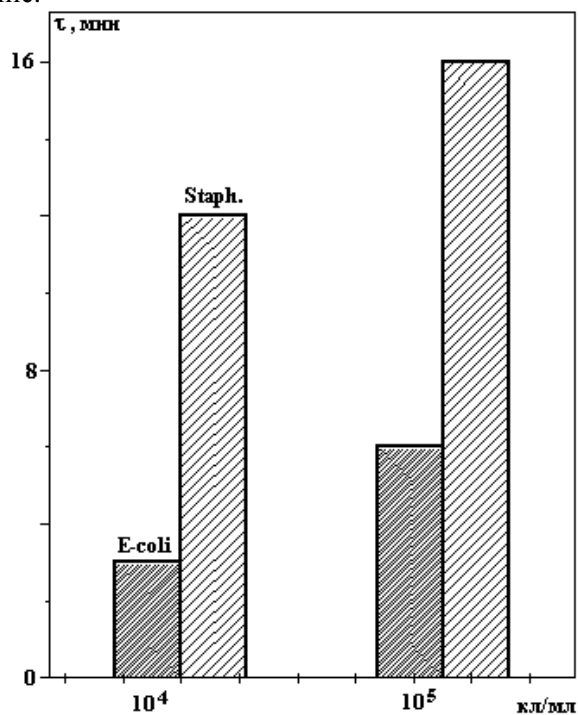


Рис. 5. Время достижения эффекта полной стерилизации раствора с разными бактериальными культурами при воздействии на раствор диафрагменным разрядом.

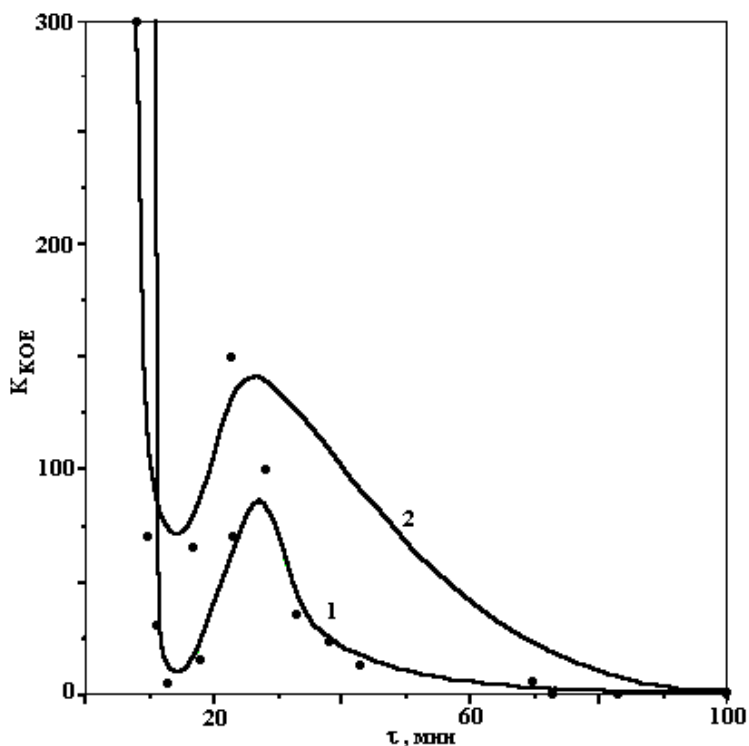


Рис. 6. Кривые выживаемости клеток *Escherichia coli* (1) и *Staphylococcus aureus* (2) в водном растворе хлорида натрия после 1–3 минутной активации раствора диафрагменным разрядом.

При воздействии же компонентов диафрагменного разряда и обеззараженной им жидкости на бактериальную клетку возможно, как мы считаем, протекание не одного, а нескольких независимых процессов, разрушающих ее целостность.

Во-первых, как и при инициировании тлеющего разряда, в растворе происходит накопление химически активных частиц, приводящих к ингибированию жизнедеятельности бактериальной клетки. Этими "ядовитыми" для микроорганизмов веществами, возникающими в растворе в момент разряда, являются в основном свободные радикалы и активный кислород, к присутствию которого особенно чувствительна бактериальная оболочка. Под их влиянием происходит распад аминокислот и белка, деполяризация нуклеиновых кислот, расщепление других биологически активных веществ. Их накопление оказывает также бактерицидное действие на микрофлору обрабатываемой жидкости.

Вторым стерилизующим фактором может являться изменение структуры жидкости под действием ударной волны диафрагменного разряда. При этом возможно изменение структуры не только гидратных оболочек ионов, но и свободного объема раствора. Сама жидкость при этом приобретает необычные свойства и вносит дополнительный стерилизующий вклад в эффективность антимикробного действия диафрагменного разряда.

В-третьих, ударная волна способна осуществлять интенсивные химические процессы синтеза, полимеризации, обрыва сорбционных и химических связей в клетке, тем самым разрушая ее стенку. Более того, возможен разрыв самого тела бактерии с ее уничтожением. К тому же ударная волна также инициирует электрохимические окислительно-восстановительные реакции в загрязненной жидкости.

Полагаем, что комплексное воздействие перечисленных выше факторов приводит к гибели микроорганизмов и полной стерилизации раствора, обеспечивая высокую эффективность действия диафрагменного разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bert J.M. van Heesch; A. Wekhof. Pulsed corona discharges for gas and water treatment // XI IEEE International Pulsed Power Conference, Paper O1-6, Baltimore, USA, 1997. P. 115–117.
2. Karl H. Schoenbach. The effect of pulsed electrical fields on biological cells // IEEE International Pulsed Power Conference, Q-7803-4212, P. 85–90.
3. Болога М.К., Литинский Г.А. Электроантисептирование в пищевой промышленности. Кишинев, «Штиинца», 1988, 181 с.
4. А.с. 272484 СССР, мки А 61 L 3/00.
5. Hickling A., Ingram M.D. Glow-discharge electrolysis (review)// Journ. of Electroanalytical Chemistry. 1964. V. 8. P. 65–81.
6. Rami Ben Gadri, J. Reece Roth, Thomas C. Montie. Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP).
7. Спунер Е., Стокер Б. Анатомия бактерий. М., "Медгиз", 1960. С. 104–105.
8. Страйер Л. Биохимия. Т.3., М., 1985.

Поступила 22.04.2002

Summary

The killing of the asporogenic microorganisms under the action of glow and diaphragm gaseous discharges at atmospheric pressure is developed. The NaOH, NaCl solutions were the subjects of our investigation. High sterilizing effect of gaseous plasma was found. The efficiency of diaphragm discharge was shown to be higher in all cases. The dependence of efficiencies of the sterilizing process from discharges current, concentration and nature of bacterial culture were determined. It was proved that after short activations time partly disinfected liquid becomes completely to be sterile during 1–2 hours. It was suggested, that the reason of the more efficient sterilizing abilities of diaphragm gaseous discharge is an action of shock wave, arising in zone of plasma.

СЕПАРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

*Башкирский государственный университет,
ул. Фрунзе, 32, г. Уфа, 450074, Башкортостан, Россия*

Введение

Изучение взаимодействия высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных волн с различными средами представляет интерес в связи с острой необходимостью решения ряда академических, технологических и технических проблем. Речь идет о создании способов и устройств ввода этих волн в разнообразные научно-технические и технологические системы, о разработке методов и датчиков для измерения температуры, давления и других физических параметров в средах, взаимодействующих с волнами, о методах расчета уравнений теплопроводности с объемными источниками тепла, об анализе результатов экспериментальных исследований и теоретических оценках возникающих при этом эффектов [1–18]. Наибольшую трудность эти задачи представляют для нефтегазовых технических систем и сред. Несмотря на очевидную важность применения энергии высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей (ЭМП) в нефтяной и газовой промышленности, в научной литературе освещают в основном тепловые и гидродинамические процессы, происходящие в нефтенасыщенных пластах [1, 3, 8–15]. Как показывает обзор литературы, физико-химические процессы, происходящие в средах (не только в нефтесодержащих) в ЭМП, недостаточно исследованы. Имеются лишь некоторые предварительные данные об исследованиях дегазации углеводородной жидкости в ВЧ ЭМП [3–5, 19–21]. Между тем исследования особенностей дегазации сред и других физико-химических процессов, происходящих в них, могут быть использованы для установления оптимальных режимов воздействия на них, в частности, для определения оптимальных условий добычи нефти с использованием энергии ВЧ и СВЧ ЭМП.

Экспериментальная установка

На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки для исследования физико-химических явлений в дисперсных системах в ВЧ ЭМП.

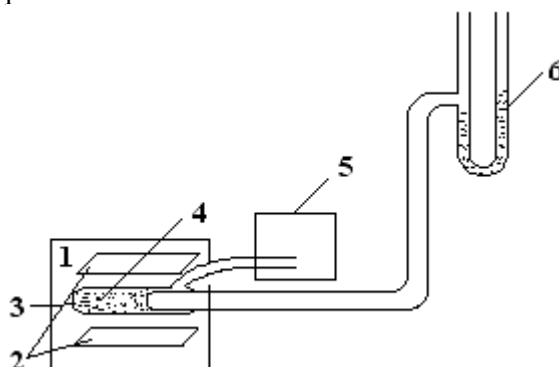


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1 – ВЧ генератор; 2 – обкладки конденсатора; 3 – реактивная камера; 4 – исследуемая дисперсная среда; 5 – газометр; 6 – газовый термометр.

Основными частями установки являются источник ВЧ электромагнитной энергии, реактивная камера и контрольно-измерительная аппаратура.

Источником ВЧ энергии служит генератор типа ВЧД-3-6/81. Основные технические данные и характеристики этой установки следующие: колебательная мощность – $6 \pm 0,6$ КВт, мощность, потребляемая от сети – не более 11,7 КВт, рабочая частота – $81,36 \pm 0,8136$ МГц.

Реактивная камера представляет собой цилиндрическую стеклянную трубку внутренним диаметром 25 мм и длиной 50 см. Выбор трубки из стекла обусловлен необходимостью визуального наблюдения за процессами, происходящими в среде, заполняющей камеру.

Контрольно-измерительная часть установки включает в себя микрогазомер и газовый термометр. Газовый термометр представляет собой U-образную трубку, заполненную водой и работающую на принципе сообщающихся сосудов. Действие микрогазомера основано на измерении объема жидкости (воды), вытесненной из емкости, соединенной с реактивной камерой. Погрешность микрогазомера составляла $0,2 \text{ см}^2$, а газового термометра – 2 К.

Реактивная камера 3 помещается горизонтально между обкладками 2 плоского конденсатора, являющегося одним из основных узлов ВЧ источника 1. Исследуемая дисперсная среда 4 подвергается воздействию ВЧ ЭМП. В ней возникают различные физико-химические процессы: нагрев среды, выделение из нее газа, создание и ускорение течения жидкости в пористой среде (в случае заполнения камеры насыщенной жидкостью пористой средой), ускорение диффузии в фильтрационных потоках и др. Интенсивность их протекания зависит от мощности ВЧ ЭМП, создаваемой между обкладками конденсатора. Изменяя расстояние между ними, при фиксированной частоте целенаправленно регулируется мощность ВЧ ЭМП.

Результаты и обсуждение

Рабочей средой являлась битумная нефть Мордово-Кармальной залежи Республики Татарстан со следующими характеристиками: плотность – 953 кг/м^3 , вязкость – $1253 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при температуре 293 К, содержание масел – 74,1 %, смол – 18,3 %, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon' = 2,65$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = 0,038$.

В процессе ВЧ воздействия происходило выделение газа из нефти, количество которого фиксировалось в определенные моменты времени. Одновременно контролировалось изменение температуры T в трубке газовым термометром. По этим данным рассчитывалась динамика накопленного газового фактора Γ (отношение объема газа, выделившегося из нефти, к начальному объему нефти) и скорость дегазации нефти $\bar{\Gamma}$ (отношение объема газа, выделившегося из нефти в единицу времени, к начальному объему нефти).

На рис. 2 представлена зависимость изменения накопленного газового фактора нефти от времени электромагнитного воздействия. Поглощенная исследуемой средой мощность ЭМП составила 50 Вт, что оценивалось из условия теплового баланса. Как следует из рис. 2, выделение газа из исследуемой нефти начинается приблизительно через 60 с после включения ВЧ генератора. Это связано, по-видимому, с неоднородностями, вследствие которых происходит локальный интенсивный нагрев. Процесс газовой выделенности идет быстро, стабилизируется и прекращается. На рис. 3 предпоследняя точка соответствует моменту прекращения дегазации нефти. Динамику газовой выделенности наиболее отчетливо можно проследить по изменению скорости дегазации нефти. В дальнейшем газовой выделенности прекратилось и из камеры начала вытекать газожидкостная смесь. При этом температура в камере равнялась $65\text{--}70^\circ\text{C}$ (что следует из рис. 4). На этом рисунке $\Delta T = T - T_0$, $T_0 = 295 \text{ К}$. После появления смеси ВЧ воздействие было прекращено для контроля за состоянием нефти. Наблюдения показали, что внутри камеры образовались три среды: внизу твердые отложения, над ними вода и нефть. С целью исследования их дальнейшего поведения возобновили ВЧ электромагнитное воздействие. При этом твердые отложения разложились и из камеры начала вытекать некоторая смесь, которая после отстойки разделилась на нефть и воду. На рис. 5 показано количество жидкости, вытекающей из камеры при ВЧ воздействии в течение 11 минут без внешнего перепада давления.

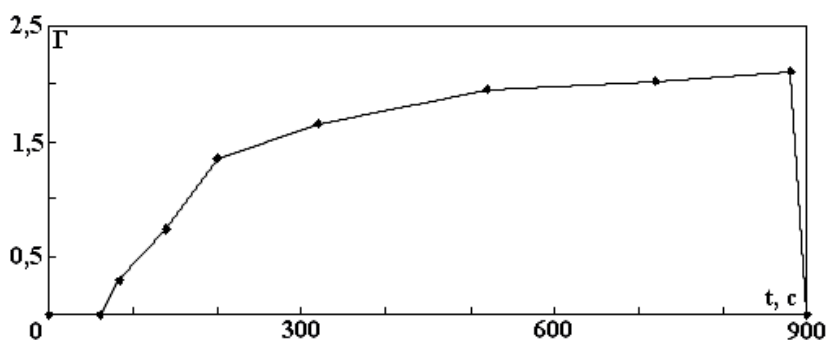


Рис. 2. Изменение накопленного газового фактора нефти со временем.

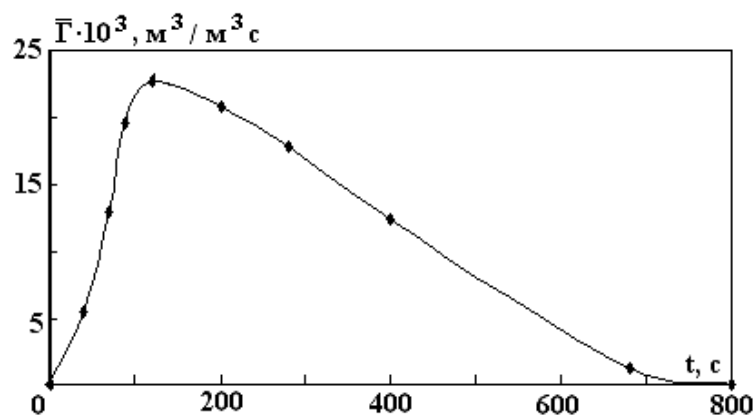


Рис. 3. Изменение скорости дегазации нефти во времени.

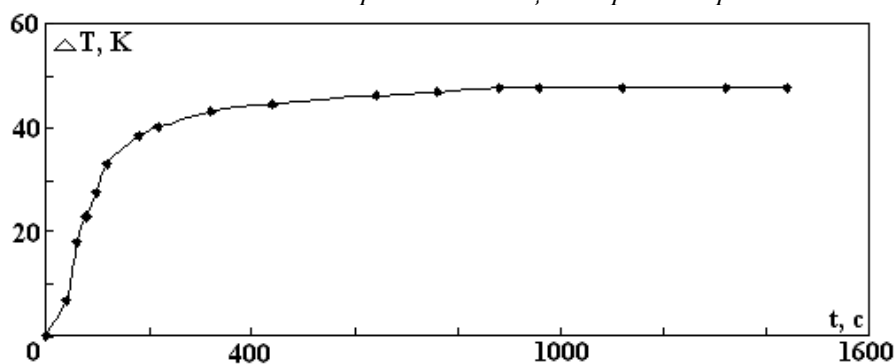


Рис. 4. Изменение температуры нефти в реактивной камере со временем.

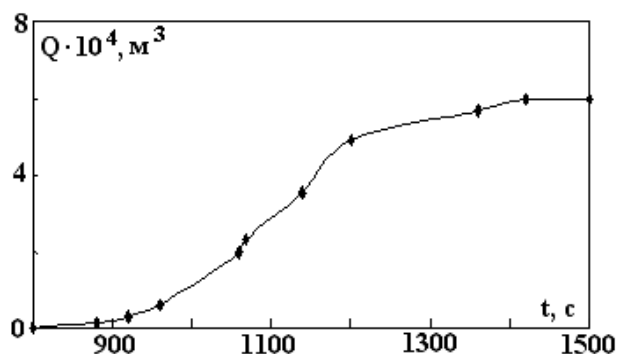


Рис. 5. Динамика вытеснения углеводородной смеси из реактивной камеры.

Следует также отметить, что на рис. 4 последние четыре точки соответствуют значениям температур жидкости, измеренным на выходе из камеры ртутным термометром. Закономерный ход кривой температуры свидетельствует о достоверности результатов измерений ее газовым термометром.

Результаты экспериментов позволяют сделать выводы, что ВЧ воздействие производит также деэмульсацию и обезвоживание нефти. Прекращение воздействия при температуре ниже $60\text{--}70^\circ\text{C}$ приводит к закупорке пор. ВЧ воздействие производит глубокую объемную дегазацию углеводородов. Такие же физико-химические эффекты могут иметь место и при разложении газовых гидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хабибуллин И.Л. Электромагнитная термогидромеханика поляризующихся сред. Уфа, 2000.
2. Вахитов Г.Г., Кузнецов О.Л., Симкин Э.М. Термодинамика призабойной зоны нефтяного пласта. М., 1978. С. 86–95.
3. Саяхов Ф.Л., Фатыхов М.А., Насыров Н.М. Исследования воздействия высокочастотного электромагнитного поля на трудноизвлекаемые углеводороды // Сб. научных трудов: Межвузовская научно-техническая программа Нефтегазовые ресурсы. М., 1994. С. 84–88.

4. *Фатыхов М.А.* Исследование особенностей взаимодействия высокочастотного электромагнитного поля с бинарными системами // Труды Стерлитамакского филиала Академии наук Республики Башкортостан. Серия: Физико-математические и технические науки. Вып. 2. Уфа, 2001. С. 93–96.
5. *Фатыхов М.А.* Теплофизические особенности взаимодействия высокочастотного электромагнитного поля с многофазными средами: Дис... докт. физ.-мат. наук. Тюмень, 1997.
6. *Саяхов Ф.Л., Фахретдинов И.А.* Пондеромоторные силы в диспергирующих жидких диэлектриках. Область нормальной дисперсии // Изв. вузов: Физика. 1981. № 3. С. 60–64.
7. *Аскаръян Г.А., Холодилов А.А.* Взаимодействие СВЧ луча с жидкостью, преобразование энергии, прикладные аспекты // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. Вып. 3. С. 505–508.
8. *Саяхов Ф.Л.* Фильтрация диэлектрической жидкости при воздействии высокочастотного электромагнитного поля // Физико-химическая гидродинамика: Межвузовский сб. Уфа, 1983. С. 161–170.
9. *Зыонг Нгок Хай, Кутушев А.Г., Нигматулин Р.И.* К теории фильтрации жидкости в пористой среде при объемном нагреве высокочастотным электромагнитным полем // Прикладная математика и механика. 1987. Т.51. Вып. 1. С. 29–38.
10. *Зыонг Нгок Хай, Мусаев Н.Д., Нигматулин Р.И.* Автомодельные решения задачи тепло- и массопереноса в насыщенной пористой среде с объемным источником тепла // Прикладная математика и механика. 1987. Т. 51. Вып. 6. С. 973–983.
11. *Зыонг Нгок Хай, Нигматулин Р.И.* Нестационарная одномерная фильтрация жидкости в насыщенной пористой среде при наличии объемного источника тепла // Изв. АН СССР: Механика жидкости и газа. 1991. № 4. С. 251–257.
12. *Саяхов Ф.Л., Имашев Н.Ш., Насыров Н.М.* Депарафинизация призабойной зоны ВЧ электромагнитными полями // Физико-химия и разработка нефтегазовых месторождений. Уфа, 1989. С. 111–116.
13. *Кислицын А.А., Нигматулин Р.И.* Численное моделирование процесса нагрева нефтяного пласта высокочастотным электромагнитным излучением // Прикладная механика и техническая физика. 1990. № 4. С. 59–64.
14. *Кислицын А.А.* Численное моделирование прогрева и фильтрации нефти в пласте под действием высокочастотного электромагнитного излучения // Прикладная механика и техническая физика. 1993. № 3. С. 97–103.
15. *Саяхов Ф.Л., Хабибуллин И. Л., Насыров Н.М.* Температурное поле в пористой среде при воздействии электромагнитных полей с учетом фазовых переходов, насыщающей фазы // Межвуз. сб.: Физико-химическая гидродинамика. Уфа, 1985. С. 44–51.
16. *Некрасов Л.Б.* Основы электротермомеханического разрушения мерзлых грунтов. Новосибирск, 1979.
17. *Хабибуллин И. Л., Насыров Н.М.* Математическое моделирование диссоциации газовых гидратов в переменном электромагнитном поле // Фильтрация многофазных систем: Материалы X Всесоюз. семинара. Новосибирск, 1991. С. 91–95.
18. *Житников Ю.В., Зецер Ю.М.* Численное исследование нагрева конденсированных сред при объемных источниках энерговыделения // Прикладная механика и техническая физика. 1992. № 3. С. 22–28.
19. *Фатыхов М.А.* Дегазация углеводородной жидкости в высокочастотном электромагнитном поле // X111-Школа-семинар по проблемам трубопроводного транспорта: Тезисы докладов. Уфа, 1990. С. 38.
20. *Фатыхов М.А.* Физико-химические эффекты при электроволновом воздействии на высоковязкую нефть в трубопроводе // X11-Школа-семинар по проблемам трубопроводного транспорта: Тезисы докладов. Уфа, 1990. С. 37.
21. *Фатыхов М.А., Саяхов Ф.Л.* Дегазация нефтей в высокочастотном электромагнитном поле // Сб. научных трудов: Межвуз. Научно-техническая программа: Нефтегазовые ресурсы М., 1995. С. 94–99.
22. *Диденко А.Н., Зверев Б.В.* СВЧ-энергетика. М., 2000.

Поступила 23.04.2002

Summary

The influence of high-frequency electromagnetic field in hydrocarbon fluid degasation and de-emulsion has been investigated. A principal diagram of an experimental installation is presented. Dependence of degasation upon the temperature of fluid heating has been shown.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

А.П. Энглези, П.К. Хиженков*, М.В. Нецветов*, Ю.Д. Титов,
О.Н. Самотой, А.А. Слоквенко*

ВЛИЯНИЕ НИЗКО- И СВЕРХНИЗКОЧАСТОТНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТОКОВ НА ИОННЫЙ ОБМЕН ОТКРЫТОЙ ПРОНИКАЮЩЕЙ ЧЕРЕПНО-МОЗГОВОЙ ТРАВМЫ

*НИИ травматологии и ортопедии Донецкого государственного медицинского
университета, ул. Артема, 106, г. Донецк, 83048, Украина*

**Донецкий национальный университет, ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина*

Одной из основных особенностей черепно-мозговой травмы (ЧМТ), кроме отека и набухания головного мозга, являются вторичные изменения в очагах ушиба и их перифокальных и пограничных зонах. В основе этих изменений, получивших название «новых» [1], лежат процессы вторичного вазоспазма, который обусловлен повышением содержания тромбоксанов, простагландинов, кальция и других факторов. Генерализованный вазоспазм приводит к возникновению зон ишемии и некрозов в перифокальной зоне очагов. Данные обстоятельства влекут за собой рост очагов контузии головного мозга, что приводит к нарастанию объемного эффекта очага. Общеизвестно, что ионы кальция обладают токсическим действием на нейроны и глиальные клетки. Они являются основными активаторами процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в нервной клетке и способствуют синтезу эндоперекисей, простагландинов и тромбоксанов – мощных спазмогенных факторов для артериол и капилляров головного мозга. Сам кальций также обладает прямым спазмогенным действием при проникновении в цитоплазму гладкомышечных клеток кровеносных сосудов [1]. Кальций поступает в клетку через потенциалзависимые и глутаматзависимые кальциевые каналы. Первые открываются при возбуждении нейронов, вторые – при воздействии глутамата с MDA- и AMPA-рецепторами. Из внутриклеточных депо кальций высвобождается в результате активации метаболотропных рецепторов. Возникающий при ишемии энергетический дефицит приводит к блокированию кальциевой АТФ-азы и образованию большого количества внеклеточного глутамата. Происходит деполяризация клетки, в результате чего в последнюю поступает большое количество кальция [1, 2].

В работах [3–5] показано, что переменное магнитное поле (ПемП) с индукцией 6–12 мТл на частоте 50 Гц приводит к снижению степени выраженности отека или набухания головного мозга. Объяснить данный эффект можно с позиции работы [6], согласно которой комплексу Ca^{++} -внутриклеточный белок (кальмодулин) присущи так называемые вибронные колебания. ПемП, попадая в резонанс с этими колебаниями, вызывают разрыв этих комплексов.

Из ряда работ известно, что магнитные поля различной природы оказывают существенное влияние на проницаемость клеточных мембран для ионов, лекарственных препаратов и других веществ. Например, в [7, 8] показано, что спорадические колебания геомагнитного поля изменяют ритмичность ряда биологических процессов, связанных с циркадными, сезонными и годовыми ритмами. В частности отмечено, что посредством изменения проницаемости мембран геомагнитное поле может оказывать влияние на весь организм. Этот вывод подтверждается результатами работы [9], согласно которым экранирование биообъектов от магнитного поля Земли приводило к изменениям проницаемости мембран. В экранированной камере с остаточным магнитным полем индукцией не более 5 нТл на культурах клеток почки эмбриона человека выявлено четырехкратное увеличение чувствительности к сулеме: в контрольной культуре при концентрации двухлористой ртути в питательной среде 3 мкг/мл цитопатический эффект достигал 25%, а в экранированной (гипомагнитной) – 100%.

Среди публикаций, касающихся влияния постоянных магнитных полей (ПМП) на проницаемость биологических мембран, в первую очередь следует отметить работы [10, 11], в которых показано, что в сильных ПМП (20–30 кЭ) в 5–6 раз уменьшается скорость транспорта флуоресцирующей краски через мембраны почечных канальцев. В этих же работах исследовано влияние взаимной ориентации плоскости мембраны хориоидного сплетения из мозга кролика и вектора действующего магнитного поля. Оказалось, что при перпендикулярной ориентации скорость транспорта флуоресцина увеличивалась в 2 раза, а при параллельной ориентации эффект отсутствовал. Приведенные в [10, 11] данные находят косвенное подтверждение в работе [12], где отмечено уменьшение скорости распространения нервного импульса по сенсорным волокнам седалищного нерва в ПМП 30–45 мТл и временах экспозиции от 0,5 до 2 часов.

Влияние переменных электромагнитных полей на проницаемость мембран клеток исследовано как теоретически, так и экспериментально. В [13] на стандартной математической модели мембраны показано, что внешнее переменное электрическое поле может вызывать изменение проводимости ионных каналов, но только в том случае, если частота приложенного поля близка к некоторой собственной частоте, которая находится в пределах от 0,1 до 10^3 Гц. Оригинальный механизм влияния переменного магнитного поля (ПеМП) на ионную проницаемость клеточных мембран предложен в [14]. Показано, что при определенных соотношениях между частотой и амплитудой внешнего ПеМП может иметь место параметрическое увеличение амплитуды колебаний ионов и соответственно ионной проницаемости. В рамках теории возмущений определены границы областей параметрического увеличения ионной проницаемости на плоскости «амплитуда – частота» внешнего магнитного поля. В экспериментах [15] на крысах показано, что однократное воздействие на организм ПеМП (величина индукции 0,01 Тл, частота 50 Гц, время экспозиции 30 мин) снижает содержание сульфацила натрия в крови и увеличивает его в тканях почек и селезенке. Заметное влияние ПеМП оказывает на водно-солевой обмен у мышей [16]. Тест на выживаемость показал, что животные, находящиеся на солевом питьевом режиме в условиях действия ПеМП при частотах 50 Гц, живут до 26 дней с начала эксперимента (в контроле не более 21), а при частоте 8 Гц погибают к 6-му дню эксперимента. Под влиянием ПеМП (напряженность 60–80 Э, частота 8 Гц, экспозиция 0,5–7 час/сутки) резко падает устойчивость культур микобактерий туберкулеза к ряду антибиотиков, например, канамицину, этионамиду, флоримицину [17]. При таких же условиях воздействия поля изменяется ряд связанных со свойствами мембран показателей функциональной активности клеток крови человека и животных – статистически значимо возрастает концентрация малонового диальдегида, падает осмотическая резистентность эритроцитов и выход белка в инкубационную среду, угнетается фагоцитарная активность лейкоцитов [18]. Переменное магнитное поле напряженностью 60–80 Э и частотой 50 Гц усиливает проникновение внутрь набухающих семян ячменя и пшеницы хлорида бария и нитрата свинца [19], что отрицательно сказывается на качественных и количественных характеристиках проростков.

В ряде работ отмечается также немонотонная частотная зависимость влияния магнитных полей [20, 21] и электрических токов [22] на проницаемость мембран. Из приведенных примеров ясно, что переменные магнитные поля и электрические токи оказывают заметное влияние на ионную проницаемость клеточных мембран.

Исходя из вышесказанного, основной целью нашей работы явилось выяснение возможности использования переменных магнитных полей и электрических токов в качестве блокаторов ионов кальция в очагах повреждения головного мозга. Данное направление можно расценить как весьма актуальное и перспективное для экспериментальной и клинической нейротравматологии.

Объект и методы исследования

В эксперименте использовали белых лабораторных мышей ($N = 85$ штук) массой 45–50 г. Моделировали открытую проникающую черепно-мозговую травму. Под эфирным наркозом производили разрез мягких тканей теменной области. Специальным устройством, представляющим собой изогнутую иглу диаметром 2,5 мм, прокалывали теменную кость, твердую мозговую оболочку и поворотом иглы на 180° разрушали ткани теменной доли мозга. Клинически у мышей развивался контрлатеральный гемипарез, иногда отмечались судороги тонического характера. Через 5 суток животных выводили из эксперимента летальной дозой эфирного наркоза. Вскрывали полость черепа, извлекали головной мозг. На поверхности полушария в мягких мозговых оболочках отмечали отверстие от иглы, окруженное венчиком субарахноидального кровоизлияния. В веществе мозга отмечали очаг разможнения мозговой ткани до 2 мм. Пораженное полушарие подвергали гистологическому и спектроскопическому исследованию. Полученные препараты минерализовались и ионизировались с получением спектров эмиссии на спектрографе ИСП-30.

Контрольные животные были разделены на 4 группы. Контрольную группу I составляли не травмированные мыши ($N = 8$ шт.), содержащиеся на обычном пищевом рационе. Мышей ($N = 8$ шт.) контрольной группы II использовали для моделирования открытой проникающей черепно-мозговой травмы и содержали на обычном пищевом рационе. Мышей ($N = 14$ шт.) контрольной группы III использовали для моделирования открытой проникающей ЧМТ (аналогично вышеописанной), но рацион животных вместо воды содержал 10% раствор хлористого кальция. Контрольная группа IV состояла из 5-ти животных, на которых проверяли влияние на ионный гомеостаз вживленных в головной мозг стальных электродов. Питьевой режим – тот же, что и в контроле III.

Опытную группу «М» (воздействие магнитными полями) составляли мыши ($N = 25$ шт.) с открытой черепно-мозговой травмой, которых также содержали на кальциевом питьевом режиме. Мышей данной группы с первых по пятые сутки эксперимента экспонировали в ПеМП по 30 мин. ежедневно при частотах 1,5; 8; 16; 25 и 50 Гц, напряженность $H_A = 60$ Э. Данная группа была разделена на 5 подгрупп по 5 мышей в каждой в соответствии с применяемыми частотами ПеМП. 25 мышей составили опытную группу «Т» (воздействие электрическим током). Каждой из них в контузионный очаг травмы головного мозга вживляли электрод из стали диаметром 0,5 мм на глубину ~ 3 мм. Электрод фиксировали протакрилом. Животных делили на 5 подгрупп. Через мозг мышей пропускали электрический ток при $I = 10$ мА и $F = 1,5; 8; 16; 24$ и 50 Гц. Длительность экспозиции 30 мин; количество сеансов 5. Далее животных выводили из эксперимента, извлекали головной мозг и исследовали вышеуказанными методами.

Результаты и обсуждение

Сравнение данных по количественному содержанию ионов магния, кальция, натрия, калия (см. таблицу) показало, что ионы кальция накапливаются в очаге повреждения головного мозга в больших концентрациях при кальциевой нагрузке (контроль III). В данной группе животных отмечалось повышение содержания ионов магния и натрия по сравнению с контролем I и II. При этом имело место снижение содержания ионов калия в контрольной группе III. Наличие стального электрода в очаге травмы (контроль IV) несколько меняет соотношение концентраций ионов, которое, за исключением кальция, оказывается близким к нетравмированным животным.

Среднее содержание ионов в мозговой ткани у животных экспериментальных групп

| Группа животных | Среднее содержание ионов в мозговой ткани (мг %) | | | |
|-----------------|--|-------------|-------------|------------|
| | Mg ± 0,5 | Ca ± 0,5 | Na ± 0,7 | K ± 0,7 |
| Контроль I | 4,16 | 5,36 | 14,29 | 15,74 |
| Контроль II | 3,64 | 5,93 | 14,63 | 17,05 |
| Контроль III | 5,58 | 6,65 | 16,71 | 15,43 |
| Контроль IV | 4,05 | 5,90 | 14,00 | 14,60 |
| Опыт «М» | 5,89 | 4,26 | 15,00 | 14,00 |
| Опыт «Т» | 7,89 | 3,73 | 16,10 | 11,78 |

Данные изменения свидетельствуют о повышении мембранной проницаемости для ионов кальция в травмированных нервных клетках и активации процессов эксайтотоксичности в очаге повреждения мозга, что может быть связано с инактивацией кальциевой АТФ-азы, в результате тканевой гипоксии в очаге повреждения. Возрастание концентрации ионов магния следует рассматривать как компенсаторный ответ на повышение проницаемости клеточных мембран для ионов кальция. Как известно [3], магний является естественным блокатором кальциевых каналов. Изменение концентраций ионов натрия и калия в очаге повреждения связано, по всей видимости, с нарушением целостности мембран клеток.

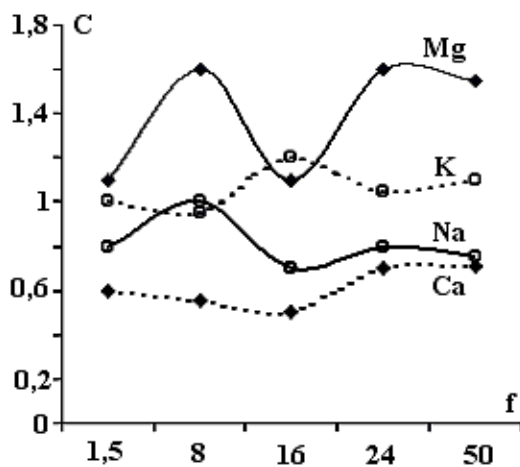
В опытных группах («М» и «Т») отмечено резкое снижение средних концентраций ионов кальция при одновременном увеличении ионов магния. Что касается натрия и калия, то в разных опытах они ведут себя по-разному (см. таблицу).

Для оценки степени накопления ионов в очагах ушиба головного мозга в зависимости от частоты действующего переменного магнитного поля и электрического тока нами использованы относительные единицы концентрации $C = C_{\text{опыт}}/C_{\text{контроль}}$. При этом если $C \sim 1$, эффект от воздействия физического фактора равен нулю; если $C < 1$, концентрация ионов ниже контрольной; если $C > 1$ – выше.

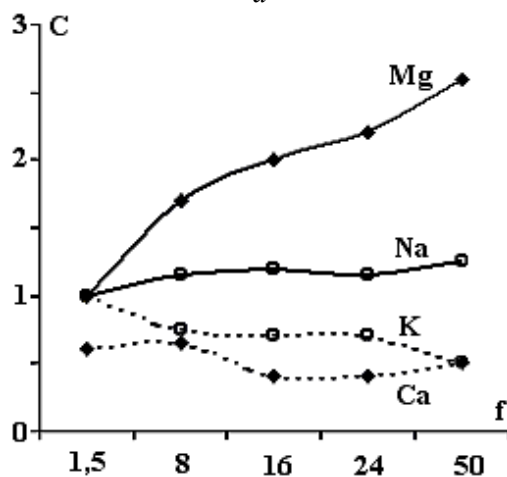
На рисунке, *a* приведены зависимости концентраций ионов в очаге травмы от частоты f переменного магнитного поля. Концентрация ионов кальция при всех использованных значениях f ниже контрольной ($C < 1$), причем максимум эффективности ПемП как кальцийблокирующего агента приходится на частоты 8 и 16 Гц. Концентрация ионов магния при действии H_A превышает контрольные значения и максимальна при $f = 8; 24$ и 50 Гц. Содержание ионов натрия в опытной группе в целом ниже, чем в контрольной, а ионов калия – выше.

Таким образом, результатом действия переменных низкочастотных магнитных полей является рост концентрации ионов магния и калия и снижение содержания ионов кальция и натрия в очагах экспериментальной травмы головного мозга.

Зависимость концентрации ионов в очаге травмы от частоты f переменного электрического тока I_A (рисунок, *б*), проходящего через головной мозг, несколько отличается от частотной зависимости для магнитного поля. В этом опыте при общем снижении концентрации кальция максимум эффективности I_A как блокатора этого иона приходится на частоты 16 и 24 Гц. Концентрация ионов магния при $f = 1,5$ Гц не изменяется, однако далее монотонно возрастает с увеличением частоты и достигает максимума при $f = 50$ Гц. Содержание ионов натрия в целом выше, чем в контроле, а ионов калия – ниже.



a



б

Зависимость изменения относительных концентраций C ионов в травмированной мозговой ткани у мышей от частоты f переменного магнитного поля (а) и электрического (б) тока.

Заключение

Приведенные экспериментальные результаты дают основания говорить о перспективности использования переменных магнитных полей и электрических токов в клинической нейротравматологии. Испытанные в лабораторных условиях физические методы блокирования кальция выгодно отличаются от известных, основанных на химических кальцийблокирующих препаратах как, например, нимодипина, нифедипина, верапамила и др. Использование химических антагонистов кальция в клинике сопряжено с рядом трудностей, часто абсолютно непреодолимых [23].

Для окончательного обоснования необходимости проведения клинических испытаний целесообразно продолжение исследований в данном направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев Е.И., Скворцова В.И. Ишемия головного мозга. М., 2001.
2. Костюк П.Г. Кальций и клеточная возбудимость. М., 1986.
3. Кардаш А. М., Энглезы А. П., Дроботько В. Ф. Влияние магнитного поля на уменьшение травматического отека и набухание головного мозга // Архив клинической и экспериментальной медицины. 1996. Т. 5. №1. С. 58–63.
4. Черный В. И., Кардаш А. М., Городник Г. А., Дроботько В. Ф. Диагностика и лечение отека и набухания головного мозга. Киев, 1997. С. 7–40.
5. Энглезы А.П. Влияние переменного магнитного поля на травматический отек и набухание головного мозга. Автореф. ... дис. канд. мед. наук. Киев, 1997.
6. Леднев В.В. Биоэффекты слабых комбинированных постоянных и переменных магнитных полей // Биофизика. 1996. Т. 41. Вып. 1. С. 224–231.
6. Пирузян Л.А., Лазарев А.В., и др. Воздействие низкочастотного магнитного поля на натриевый ток миокардиальных клеток // Доклады АН СССР. 1984. Т. 274. № 4. С. 952–956.
7. Дубров А.П. Геомагнитное поле и жизнь. Л., 1974.
8. Дубров А.П. Геофизические факторы и динамика выделения органических веществ корнями растений // Проблемы космической биологии. Т. 18. М., 1973. С. 67–96.
9. Казначеев В.П., Михайлова Л.П. и др. Влияние ослабленного геомагнитного поля на чувствительность клеточной культуры к ядам (двухлористой ртути) // Проблемы космической биологии. Т. 65. Л., 1989. С. 196–199.
10. Бреслер С.Е. Электрические и магнитные свойства биологических мембран // Природа. 1977. № 3. С. 68–75.
11. Бреслер С.Е., Бреслер В.М. и др. Влияние сильных магнитных полей на активный транспорт в хориоидном сплетении // Доклады АН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 465–468.
12. Жуков Б.Н., Волобуев А.Н. и др. Медико-биологическое обоснование применения постоянного магнитного поля // Медико-биологическое обоснование применения магнитных полей в практике здравоохранения. Л., 1988. С. 34–39.
13. Маркевич М.И., Сельков Е.Е. Математическая модель резонансного усиления внешних воздействий на мембрану // Биофизика. 1986. Т. 31. Вып. 4. С. 662–666.
14. Потапенко Т.П., Кучко А.Н., Хиженков П.К. К механизму влияния переменных магнитных полей на ионную проницаемость клеточных мембран // Вісник Донецького університету. 2000. Вип. 1. С. 66–71.
15. Дунаев В.В., Карпенко А.В. Проницаемость сульфацила натрия через мембранные структуры различной степени организации в условиях влияния на организм низкочастотного магнитного поля // Фармакология и токсикология. 1983. Т. 46. № 1. С. 62–65.
16. Хиженков П.К., Нецветов М.В., Соболев В.В., Соболев Д.В. Влияние переменного магнитного поля на течение гнойного раневого процесса и водно-солевой обмен у мышей // Электронная обработка материалов. 2001. № 4. С. 83–86.
17. Хиженков П.К., Норейко Б.В. и др. Жизнедеятельность организмов в инфранизкочастотных магнитных полях. 4. Микобактерии туберкулеза // Магнитная гидродинамика. 1995. Т. 31. №1. С. 93–96.
18. Хиженков П.К., Зинкович И.И., Нецветов М.В. Магнитореактивность клеток крови человека и животных // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 50–56.
19. Хиженков П.К., Александрова Н.В., Нецветов М.В. Проницаемость мембран клеток семян растений для ионов тяжелых металлов в условиях действия переменных магнитных полей // Доповіді національної академії наук України. 1999. № 8. С. 166–169.
20. Хиженков П.К., Нецветов М.В., Кисляк Т.П., Добрица Н.В. Изменение проницаемости клеток семян ячменя для отрицательных органических ионов в зависимости от частоты действующего переменного поля // Доповіді національної академії наук України. 2001. № 3. С. 179–180.
21. Хиженков П.К., Добрица Н.В., Нецветов М.В., Дрибан В.М. Влияние низко- и сверхнизкочастотных переменных магнитных полей на ионную проницаемость клеточных мембран // Доповіді національної академії наук України. 2001. № 4. С. 161–164.

22. Хиженков П.К., Кузик А.В., Нецветов М.В., Добрица Н.В., Дрибан В.М. Ионофоретическая активность низко- и сверхнизкочастотных электрических токов // Доповіді національної академії наук України. 2001. № 5. С. 165–167.

23. Черний В.И., Назаренко В.Г. и др. Нимодипин в лечении мозгового инсульта (методические рекомендации). Донецк, 2001.

Поступила 25.03.2002

Summary

The aim of this work is the blocking effect (for Ca^{++}) of an alternative magnetic fields (H_A) and electric current (I_A). In experiments on mouses utilising histological methods and the method of a spectrophotometry is shown, that the Ca^{++} at a calcium diet is stored in staggered hemisphere of mice. At application of H_A and (or) I_A of different frequency lowering accumulation of Ca and pinching of Mg. Optimal frequencies of magnetic fields are 8, 16, 24, 50 Hz of H_A and 16, 24, 50 Hz of I_A .

B.S. Philipp, O.V. Yaltycenko

HEMOGLOBINE OXYGENATION PROCESS IN AN EXTERNAL ELECTROMAGNETIC FIELD

*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,
Academic str. 5, MD-2028, Kishinev, Republic of Moldova*

The influence of the external laser electromagnetic field on the hemoglobine molecule is for a great theoretical interest and seems to be important for the application [1–4]. It is known, that hemoglobine (hem) molecule in nonoxidized (*dh*) form has nonzero dipole moment, so called deoxy hem (*dh*). This dipole moment appears due to the pseudo Jahn-Teller' effect [5]. As distinguished from the oxy-form (*oh*) in the *dh*-form, the existence of the constant electronic dipole moment leads to an active interaction between *dh*-molecule with the external electromagnetic field.

The interaction of the electronic dipole moment of the *dh*-molecule with the electric component of the laser field provides new ways for the oxidation process in hemoglobine. At the absence of the electromagnetic field the hemoglobine oxidation process is described by the known Perutz' model [6] (the *dh*-form differs from the *oh*-form because the iron ion goes out from plane of the porphyrine's ring). It is important to remark that the vibration A_{2u} is connected with the motion iron ion and mix a_{1g} and a_{2u} electronic molecular orbitals of D_{4h} group symmetry the (energy gap is about 1 eV for *dh*-form, and 3 eV for *oh*-form).

For deoxy hemoglobine the pseudo Jahn-Teller' effect leads to the narrowing of upper adiabatic potential and softening the lower adiabatic potential, so that the harmonic approximation is broken and two minima on lower sheet of the adiabatic surface appears (see fig.1).

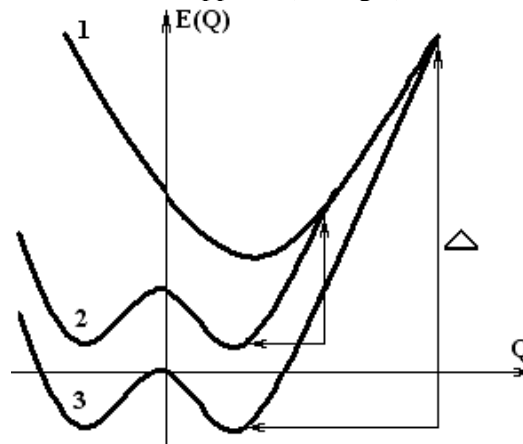


Fig. 1. Adiabatic potentials oxy- and deoxy-form hemoglobine (curve 1 and 3), 2 – foton satellite curve 3.

The explicit form of the adiabatic potential is the following:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \omega^2 Q^2 \pm (\delta^2 + V^2 Q^2)^{1/2}, \quad (1)$$

where δ – energy gap between the electronic levels, V is coefficient function of the electron – vibrational interaction, ω is vibrational frequency, corresponding to the reaction coordinate.

It's known that the pseudo Jahn-Teller' effect is not important for the *oh* hem. Application of the external electromagnetic field provides a new channel of hem oxidation. For the oxidation process of the hem molecule in the presence of the external electromagnetic field it is important to analyze the optical transition from the ground state of the *dh* to the excited state of the *oh* and with the relaxation to the ground state of *oh*.

The full oxidation process is described by

$$W = W_L + W_D, \quad (2)$$

here W_D is the transition probability of oxidation process, without light (dark-process) and W_L is the probability of oxidation process, which induced by the laser field. The explicit expressions for the probability transitions W_D and W_L depend on the energy barriers, frequencies factors, and transmission coefficient. The expression for W_D in a simple form may be presented due to the transmission coefficient from the ground state of *dh* to the ground state of *oh* in the Perutz' model:

$$W_D = \omega \kappa_p e^{-\Delta/kT}, \quad (3)$$

where κ_p is the transmission coefficient with energy activation Δ , here Δ is the energy gap between *oh* and *dh* forms ($\Delta \approx 2$ eV [5]), T is the temperature, k – Boltzman' constant.

The value W_L is proportional to W_L^0 – the transition probability from the photon-satellite (one photon excitation corresponding to the ground electronic term) of the *dh* to the excited state of *oh*. The transition probability from the excited state to ground one of *oh* is large enough, so it is important to calculate only W_L^0 . The formula for W_L^0 has the same form as W_D :

$$W_L^0 = \Omega \kappa_L J_1^2(\rho) e^{-\Delta_2/kT}; \Delta_2 = \Delta - \hbar\Omega, \quad (4)$$

where κ_L is the transmission coefficient between photon satellite of the *dh* and excited state of *oh* molecules, \hbar is the Plank' constant.

For the He-Ne-laser ($\hbar\Omega = 1.9$ eV), $kT = 0,03$ eV, power (1÷10) mW/cm² we find:

$$W_L/W_D = 10^3 \kappa_L \Omega (\kappa_p \omega) J_1^2(\rho). \quad (5)$$

The frequency of reaction coordinate $\omega = 10^{13}$ c⁻¹ the transmission coefficient in the excited state is larger in comparison with the transmission coefficient κ_p (due to large overlap of the wave function so the optical induced oxidation of hem may be larger than dark-process in Perutz' scheme).

We hope this fact is in the ground of the useful action of the laser radiation on the human blood. The wide using of the low intensity laser radiation for therapeutic purposes, including the intravenous blood radiation, raises the interest to investigate the possible mechanism of optical radiation interaction with blood components.

The influence of visible light (640±10 nm) and He-Ne laser radiation (633nm) on the hemoglobine solution of on the oxygenation process of the human hemoglobine was investigated. Nonstabilized venous blood in phosphate buffer (1/15M, pH 7,8) was used. The light irradiation was performed in glass cups in 3mm thickness layer at the power density of 7,0 mW/cm² during 5 minutes. The optical density measurements were carried out at oxyhemoglobine absorption maximum (577 nm). The oxygenation was made at room temperature (20°C) in the dark in open cups.

It has been shown that the five minutes' radiation results in two-fold increase the optical density of the hemoglobine solution in oxyhemoglobine absorption maximum (fig. 2).

The effect is practically the same for both types of optical radiation. It's known that the absorption spectra changes of protein molecules including hemoglobine are related to conformational rearrangements in

certain parts of molecules. The conformational changes in hemoglobine molecules and those related to optical parameters occur when the binding and decoupling of oxygen molecules take place.

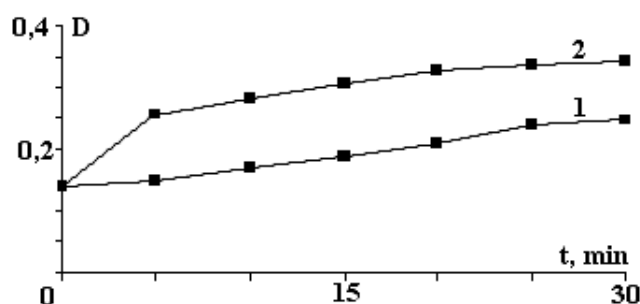


Fig. 2. Time dependence optical density D
(curves 1 – dark process; 2 – process including electromagnetic field).

Our results give the evidence in favor of photoconformational changes in hemoglobine molecules, which may positively influence on the efficiency of oxygen binding in the hemoglobine.

This investigation is supported by INTAS grant № 99-01495.

REFERENCES

1. Kovarsky V.A., Yaltychenko O.V., Filipp B.S. Vth – The Jahn-Teller International Symposium. Boston. Proc. 2000.
2. Kovarsky V.A., Philipp B.S. World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineering, Nice, France, September 14–19. 1997.
3. Тарасьев М.Ю., Рыльков В.В. Фотопревращения форм гемоглобина в буферных растворах // Биохимия. 1991. Т. 56. № 2. С. 273–280.
4. Летохов В.С. Лазерная пикосекундная спектроскопия и фотохимия биомолекул. М., 1987.
5. Bersuker I.B. The Jahn – Teller Effect and Vibronic Interaction in Modern Chemistry; М., 1987.
6. Volkenstein M.V. Molecular Biophysics. М., 1975.

Received 18.05.2002

Summary

The dipole moment due to the pseudo Jahn-Teller' effect in the deoxyform of hemoglobine is analyzed. The interaction between this dipole moment and external laser electromagnetic field is taken into account. It is shown, that the first photon satellite provides the quantum transition into the excited electronic state of the oxyhemoglobine molecule. This is the new way of the hemoglobine oxygenation process and probably is in the base of the useful action of the laser radiation on the blood.

А.М. Гашимов*, Н.М. Табатабаеи**, З.К. Нурубейли*, Т.К. Нурубейли*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТАВА ИОНОВ В ЛАЗЕРНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

**Институт физики Национальной Академии Наук Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан*

***Азербайджанский Университет Тарбият Моаллем,
Р.О.Вох: 51745-406, Табриз, Иран*

Для определения элементного состава неорганических веществ все шире используются масс-спектрометрические методы с лазерным источником ионов, к числу достоинств которого помимо высокой разрешающей способности, чувствительности относят возможность локального и послойного анализа с высоким разрешением по поверхности и глубине. Именно эти и ряд других преимуществ позволяют широко использовать их для анализа как природных, так и технических материалов.

В последнее время при решении технологических задач к этим методам анализа предъявляются все более жесткие требования по повышению чувствительности, разрешающей способности и воспроизводимости результатов. Из ограничивающих факторов вышеперечисленных показателей масс-спектрометров до недавнего времени считались начальный разброс ионов по энергиям [1] и пространственный заряд ионов [2]. Однако многочисленные эксперименты показывают, что немаловажным фактором, ограничивающим разрешающую способность, чувствительность и воспроизводимость времяпролетных масс-спектрометров с лазерным или искровым источниками ионов, являются многозарядные ионы, перекрывающие в спектре масс – аналитические линии [3, 4].

В настоящей работе приводятся результаты исследования зарядового состава ионов в массовом спектре твердого тела при лазерном методе ионизации. В частности, изучены факторы и условия эксперимента, играющие роль в формировании массового спектра при лазерном масс-спектрометрическом анализе элементного состава твердых веществ.

Эксперименты проводились на установке, блок-схема которой представлена на рис. 1. Источником излучения служил оптический квантовой генератор ЛТИПЧ-7 с энергией в импульсе 110 мДж и длительностью 5–20 нс. Длина волны $\lambda = 1,06$ мкм, частота следования импульсов 25 Гц. Для определения рабочих характеристик излучателя в режиме модулированной добротности были исследованы зависимости величины выходной мощности и нестабильности ее от энергии накачки. Мощность излучения регистрировалась измерителем мощности ОКГ (ИМО-2), нестабильность оценивалась с помощью фотодиода (ФД 256) с операционным усилителем. В качестве анализатора ионов использован времяпролетный масс-анализатор ионов с аксиально-симметричным электрическим полем.

Нестабильность выходной мощности, определяемой отношением $(P_{\max} - P_{\min}) : P_{\max}$ оценивалась через каждые 3–5 мин в течение двух часов после установления рабочего режима. Исследования показали, что в начальный момент после включения лазера нестабильность превышает норму, указанную в паспорте прибора. Далее с течением времени (60 – 90 мин) нестабильность выходной мощности уменьшается и ОКГ выходит в нормальный режим работы.

Исследование зависимости нестабильности выходной мощности от величины выходной мощности показало, что наибольшая нестабильность излучения (около 30%) наблюдается при малых мощностях; с увеличением мощности она уменьшается до 5–7 %, поэтому исследования зарядового состава и процесса ионообразования проводились в режиме наиболее стабильной генерации в диа-

пазоне мощности $3 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^5$ Вт в импульсе. Параметры излучения контролировались с помощью микропроцессора с цифровым индикатором, включенным в цепь измерительного диода.

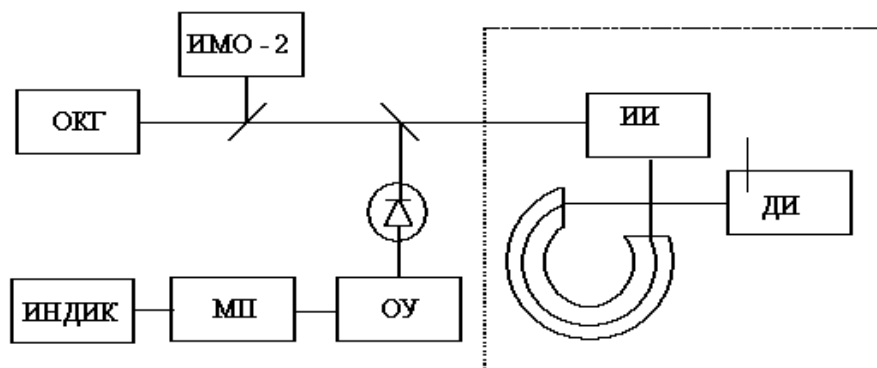


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

Участки типичного массового спектра матричных и примесных ионов представлены на рис. 2. Выходная мощность в импульсе длительностью 5 нс и частотой следования 25 Гц составляла $2 \cdot 10^7$ Вт при диаметре пятна 0,4 мм.

Как видно из рисунка, токи, создаваемые на выходе анализатора двух- трех- и четырехкратно заряженными ионами основания, более чем на порядок меньше однократных. Это наблюдается также для примесных ионов (Cr, Fe, Ag, Sn, Sb).

Зависимости зарядового состава ионов от плотности потока излучения показали, что количество матричных (Cu) и примесных ионов увеличивается более чем на порядок при изменении плотности от $3 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^9$ Вт/см². При плотности потока $3 \cdot 10^9$ Вт/см² количество однократно заряженных ионов, как и двух-, трех- и четырехкратно ионов достигают максимума.

Дальнейшее увеличение плотности потока приводит к заметному уменьшению количества ионов (рис. 3). Такой ход зависимости $N = f(P)$ сохраняется и для примесных ионов.

Для выяснения механизма ионообразования лазерным излучением были проведены исследования зарядового состава ионов для различных углов падения лазерного излучения на поверхность мишени. Следует отметить, что при наклонном падении (под углом около 80°) плотность потока излучения уменьшается примерно на два порядка из-за увеличении площади взаимодействия. Однако это не свидетельствует об уменьшении энерговклада. Так, например, если при $\alpha = 20^\circ$ расфокусировать луч так, чтобы площадь пятна была близка к площади при $\alpha = 80^\circ$, то плотность потока не превышает 10^9 Вт/см². При этом зарядовый состав матрицы состоит из Cu^+ и Cu^{++} , а массовый спектр обогащается ионами примесных ионов, которые не регистрировались при высоких значениях плотности потока.

Более высокий заряд ионов мишени и увеличение примесных ионов по количеству и кратности зарядов, по-видимому, объясняется тем, что при углах падения излучения на мишень более 80° происходит десорбция газовых примесей, содержащихся на поверхности [5]. Ионы матрицы, нейтральные частицы попадают в поле мощного лазерного излучения; при этом вектор E поляризации совпадает с направлением вылета частиц, они ионизируются и образуют плазму. Уменьшение их количества при $\alpha > 85^\circ$ можно объяснить нехваткой времени для ионизации испаренных элементов за время длительности лазерного импульса [6].

Было исследовано влияние мощности излучения на выход при фиксированном радиусе пятна (0,3 мм). Как и следовало ожидать, с увеличением мощности выход однократно заряженных ионов увеличивается быстрее, чем высокозаряженных. Эксперименты, проведенные при различных диаметрах лазерного излучения, позволили изучить зависимость количества одно- и многократно заряженных ионов основания и примесей от плотности потока. В частности, выяснено, что выход двух- и трехкратно заряженных ионов основания и примесей достаточно велик и для различных элементов составляет 10 – 15% от полного числа ионов всех зарядов. Относительный выход (N^{++}/N^+) двухзарядных ионов легких элементов (Cr, Fe) находится на уровне 5%, а для Sb^{++} , Sn^{++} и Ag^{++} составляет 30–40%. При этом наименьший относительный выход двухкратно заряженных ионов наблюдается для хрома.

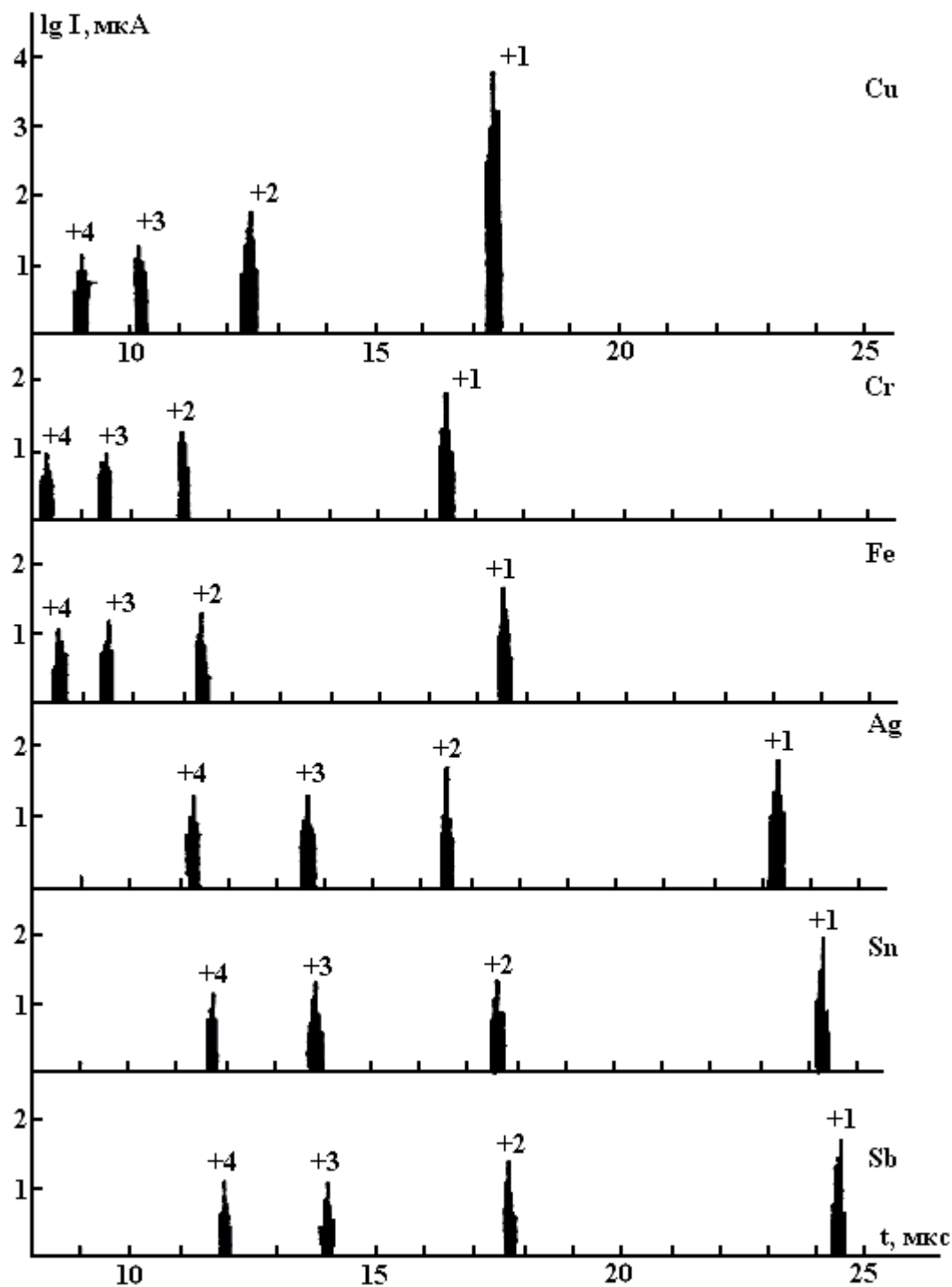


Рис. 2. Участки массового спектра матричных и примесных ионов.

Такой ход зависимости выхода ионов элементов примеси с различными зарядами от плотности излучения, по-видимому, связан с временем ионизации ионов; чем больше время ионизации атома данного элемента, тем меньше зарегистрированное общее число ионов с зарядом z , эмитированных с единицы поверхности. Действительно, известно, что плазма, образовавшаяся лазерным излучением с радиусом r разлетается за время порядка времени жизни сгустка $\tau_0 \sim r/v$ [7, 8]. Здесь под временем жизни сгустка принято время, за которое происходят все физические процессы ионообразования. Необходимым условием ионизации атома является $\tau_i(z) \leq \tau_0$, где $\tau_i(z)$ – время ионизации атома до заданного заряда.

Зная, что $v \sim ZT_e/\sqrt{M}$, где v – скорость распространения сгустка; Z – заряд ионов; T_e – электронная температура плазмы; M – масса ионов матрицы, получим, что при фиксированных

плотностях потока излучения время жизни сгустка, а значит, и вероятность ионизации будет определяться массой атомов основы (в нашем случае Cu) и соответствующими временами ионизации элементов примеси $[\tau_i(Z)]$. Другими словами, для управления выходом примесных ионов с различными зарядами при неизменной матрице достаточно менять радиус пятна.

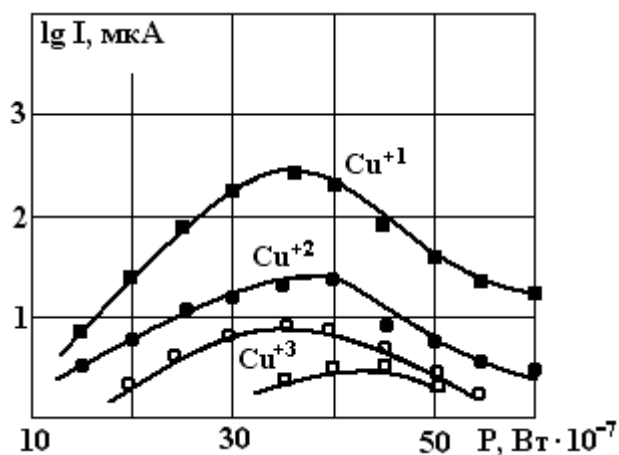


Рис. 3. Зависимости ионных токов от мощности излучения.

Выводы

Таким образом изучение зарядового состава ионов в лазерном масс-спектрометрическом анализе твердых веществ позволило определить условия воздействия лазерного излучения на мишени, при которых количество однозарядных ионов на два порядка превышает количество всех многократно заряженных ионов. На выход одно- и многократно заряженных ионов сильно влияет как плотность потока излучения, так и угол падения лазерного излучения на поверхность мишени. Выбирая режим излучения, можно свести к минимуму выход двух-, трех- и четырехкратно заряженных ионов матрицы и примесей, прикрывающих аналитические линии в массовом спектре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сысоев А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М., 1983.
2. Нуриев К.З., Мамедов Н.А., Нурубейли Т.К. *Fizika* 2000. Т. 6. № 3. 27.
3. Оксенойд К.Г., Рамендик Г.И., Сильнов С.М., Сотниченко Е.А. // Журнал аналитической химии. 1990. Т. 45. В. 5.
4. Рамендик Г.И., Сотниченко Е.А., Оксенойд К.Г. // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44. В. 8.
5. Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Керимов Г.М., Нурубейли З.К. Исследование элементов, адсорбированных поверхностным слоем с помощью искрового масс-спектрометра // Электронная обработка металлов, 2001. № 1. С. 72–74.
6. Бедюлов М.Р., Сатыбалдыев Т.Б., Цой Т.Г. // Журнал аналитической химии. 1991. Т. 46. В. 9.
7. Быховский Ю.А., Сильнов С.М. Ионизация атомов и ионов в лазерной плазме. М., Препринт МИФИ. 1986. № 004 – 86.
8. Пресняков П.П., Янев Р.И., Шевелько В.П. Элементарные процессы с участием многозарядных ионов. М., 1986.

Поступила 18.06.2002

Summary

The conditions of influence of laser emission to the target upon which the number of two – fold charged ions by two order are revealed in the paper. It is shown, that both the density of laser emission flow and angle of incidence of emission to the target's surface strongly effect to the output of single and many – fold charged ions. Output of two – and more time charged ions of matrix and impurities could be minimized by choosing proper regime of laser emission.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНЕТРОННЫХ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НЕСБАЛАНСИРОВАННОГО ТИПА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь*

Введение

Благодаря преимуществам перед другими методами метод магнетронного распыления находит все более широкое применение для получения покрытий с повышенными механическими свойствами. Одним из перспективных направлений развития методов магнетронного распыления является несбалансированное магнетронное распыление [1].

В обычном или сбалансированном магнетроне разряд с высокой концентрацией частиц ограничивается в области мишени. Пленки, нанесенные на подложки расположенные в пределах этой области, подвергаются одновременной ионной бомбардировке, что может сильно влиять на структурно-фазовые свойства растущей пленки. Если подложка установлена за пределами этой области, она подвергается воздействию области низкой плазменной плотности плазмы, а потока ионов, бомбардирующих подложку (обычно $<1 \text{ мА/см}^2$), чаще всего недостаточно для модификации структуры пленки [2].

В несбалансированных магнетронных распылительных системах (НМРС) плазма полностью не ограничена примыкающей областью и может распространяться до подложки. В данном случае из плазмы могут извлекаться ионные токи значительной плотности ($>2 \text{ мА/см}^2$) даже без внешнего смещения подложки [3]. Возможность интенсивной низкоэнергетичной ионной бомбардировки растущей пленки в сочетании с высокими скоростями осаждения предопределяет большую перспективность метода несбалансированного магнетронного распыления для ионно-стимулированного формирования пленок, особенно для слоев с повышенными трибологическими характеристиками.

Целью данной работы являлось проведение сопоставительного анализа характеристик потоков энергетичных частиц различных вариантов магнетронов с целью определения оптимальных конфигураций МРС для требуемых условий осаждения.

Эксперимент

Проведены исследования характеристик четырех конфигураций планарных магнетронных распылительных систем с диаметром мишени 80 мм (рис. 1). Во всех случаях конфигурация магнитного поля на поверхности мишени формировалась магнитной системой на постоянных магнитах. В случае сбалансированной МРС (рис. 1,а) практически все линии магнитной ловушки замкнуты между полюсными наконечниками. В прикатодной области существует широкая область сильного магнитного поля, силовые линии которого почти параллельны распыляемой мишени. Для создания несбалансированной конфигурации магнитного поля на поверхности мишени магнитное поле бокового полюсного наконечника усиливалось относительно центрального полюса путем увеличения объема магнитов (НМРС) (рис. 1,б). В этом случае незамкнутые линии магнитного поля с периферии катода направлены к подложке. В МРС с дополнительным соленоидом основная магнитная система формирует на поверхности мишени поле сбалансированной конфигурации. Дополнительный соленоид используется для изменения распределения магнитного поля в области мишень – подложка. В зависимости от направления магнитного поля дополнительного соленоида МРС с дополнительным соленоидом может работать в двух режимах – первого и второго типа. При работе МРС в режиме первого типа (рис. 1,в) направление магнитного поля дополнительного соленоида B_c совпадает с направлением поля на оси МРС. В данном случае центральный полюс магнитной системы усилен относительно внешнего полюса и незамкнутые линии магнитного поля с центрального полюсного наконечника направлены к стенкам камеры. При этом значительно устраняется вертикальная составляющая магнитного поля, что дает низкую плотность плазмы в области подложки.

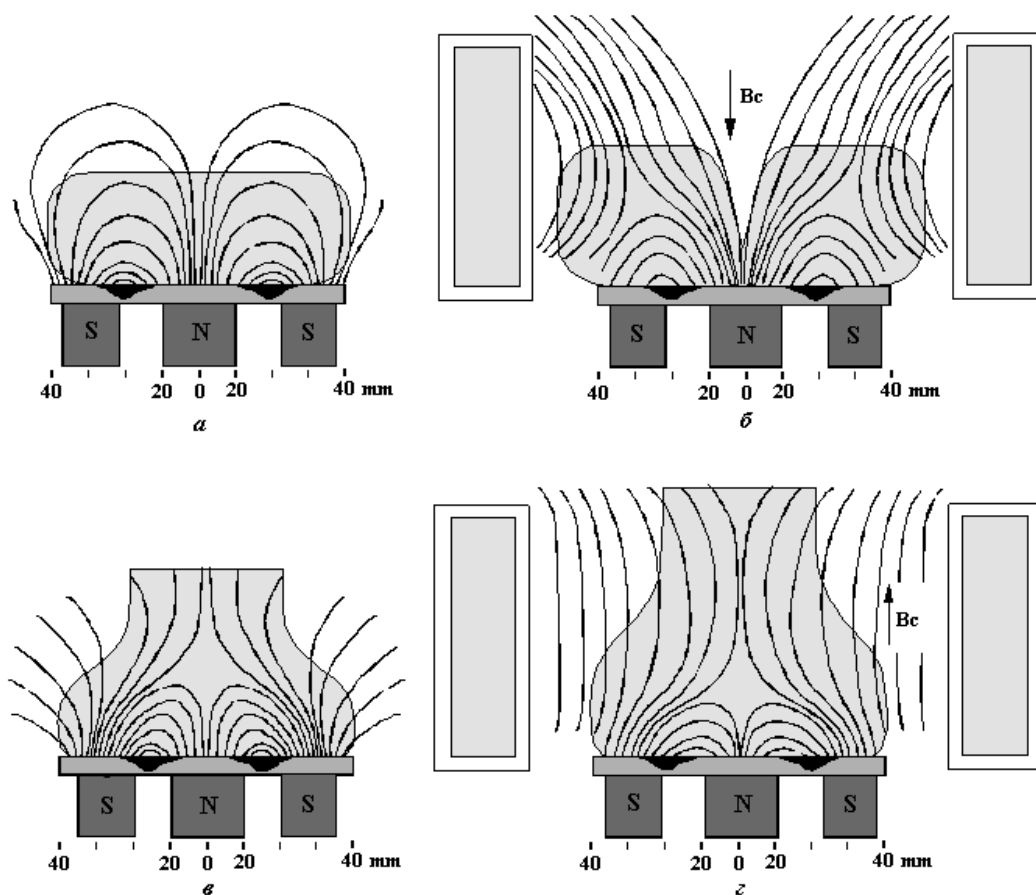


Рис. 1. Типы конфигураций МРС: а – сбалансированный магнетрон (МРС); б – несбалансированный магнетрон (НМРС); в, г – магнетрон с дополнительным соленоидом при прямом и обратном включении соленоида.

В режиме второго типа (рис.1, г) направление B_c совпадает с направлением поля внешнего магнитопровода магнетрона. Увеличение индукции магнитного поля внешних магнитов приводит к формированию несбалансированной конфигурации магнитного поля с протяженной зоной в области мишень – подложка, где силовые линии перпендикулярны поверхности мишени МРС. В данном случае из плазмы могут извлекаться ионные токи значительной плотности даже без внешнего смещения подложки.

Схема экспериментальной установки для исследования характеристик МРС приведена на рис. 2. В качестве мишеней магнетронов использовались диски из Ti и графита. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па, и в камеру подавался аргон до рабочего давления 0,08 – 1,0 Па. Расход рабочего газа, подаваемого в камеру, контролировался с помощью автоматического регулятора расхода газа РРГ-1. Для питания МРС использовался источник мощностью 3,0 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. Подложка площадью 30 см^2 устанавливалась на расстоянии 5,0 – 15,0 см от поверхности мишени и изолировалась от остальных деталей конструкции.

Ионный и электронный ток подложки определялся путем снятия вольт-амперной характеристики подложки. Для этого миллиамперметр включался последовательно с блоком питания смещения подложки. На подложку подавалось как положительное, так и отрицательное смещение путем изменения полярности подключения. Типичная вольт-амперная характеристика подложки представлена на рис. 3. Как видно, ВАХ подложки имеет области насыщения тока как в положительной, так и в отрицательной области напряжений смещения. При отсутствии тока (подложка электрически изолирована от других деталей конструкции) на подложке возникает небольшой отрицательный плавающий потенциал порядка 15–30 В (напряжение самосмещения). Подача на подложку положительного напряжения приводит к резкому увеличению отрицательного тока за счет вытягивания электронов из разряда. Для измерения суммарного ионного тока подложки создавалось смещение U_s , достаточное для отсекания потока электронов на подложку. Как видно из рис. 3, при его снижении отрицательный ток уменьшается и меняет полярность. При увеличении U_s в разных случаях до $-40 \div -90$ В наступает

насыщение положительного тока подложки, то есть дальнейшее увеличение отрицательного напряжения смещения не приводит к значительному изменению тока. Ток, измеренный в режиме насыщения, согласно [4] и является суммарным током ионного пучка. Распределение плотности ионного тока пучка НМРС измерялось с помощью точечного зонда. Для отсекаания потока электронов на зонд подавалось отрицательное смещение. Потенциал плазмы измерялся ленгмюровским зондом.

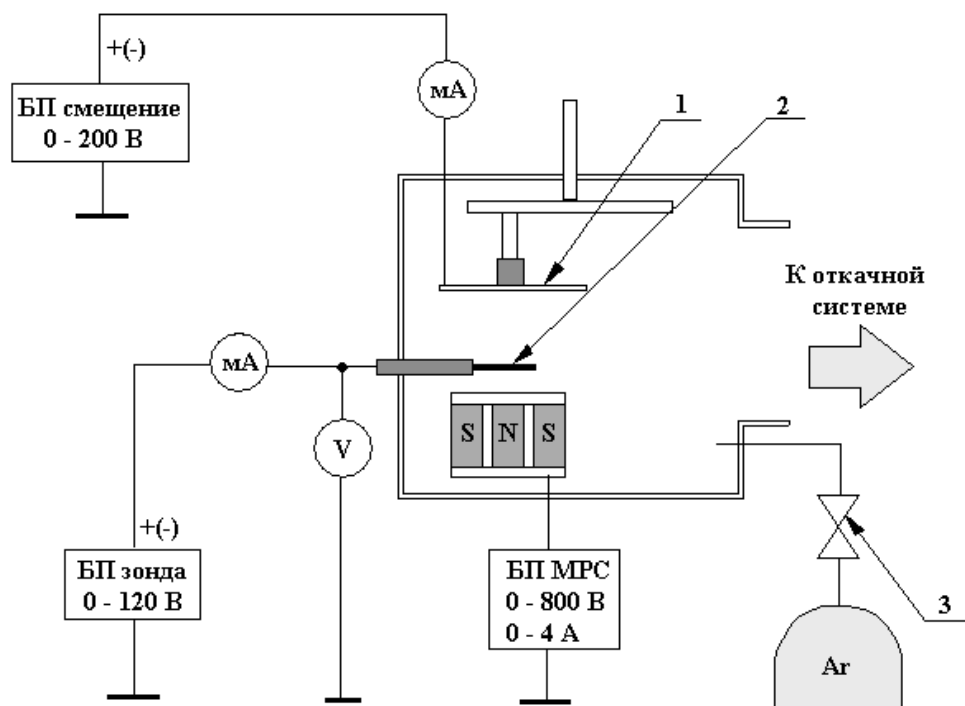


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для измерения характеристик МРС: 1 – подложка; 2 – зонд; 3 – регулятор расхода газа.

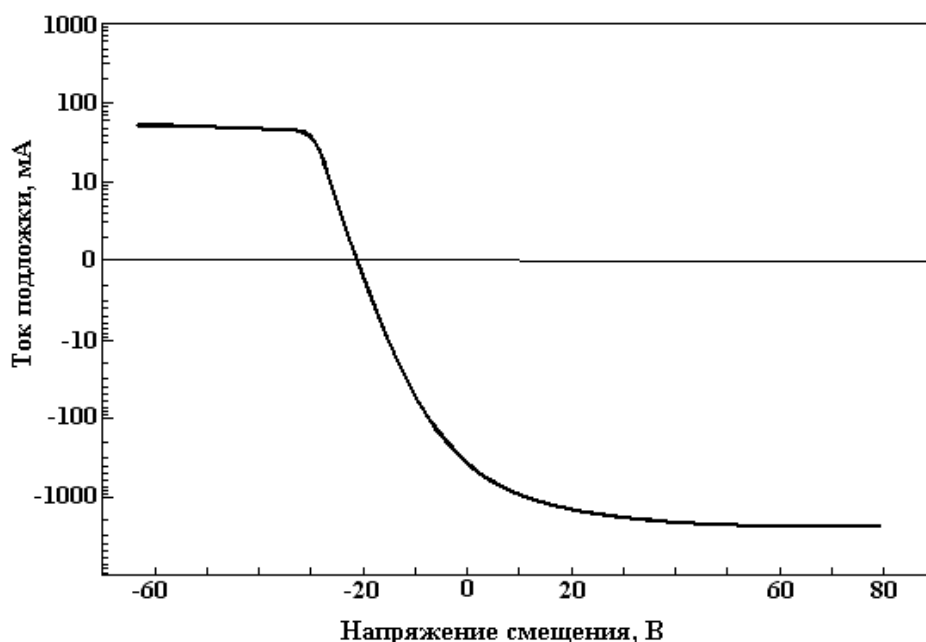


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика подложки.

Результаты и обсуждение

Проведены исследования особенностей построения магнитных систем НМРС. На рис. 4,а представлено распределение вертикальной составляющей магнитного поля B_{\perp} над поверхностью мишени при индукции магнитного поля центрального полюсного наконечника 0,13 Тл, бокового 0,027 Тл. При этом напряженность горизонтальной составляющей магнитного поля B_{\parallel} в разрядной

области достигала 0,065 Тл. В данной конфигурации практически все линии магнитного поля над поверхностью мишени замкнуты между полюсными наконечниками магнитной системы. В прикаточной области существует широкая область сильного магнитного поля, силовые линии которого почти параллельны распыляемой мишени, что позволяет добиться высокой эффективности ловушки.

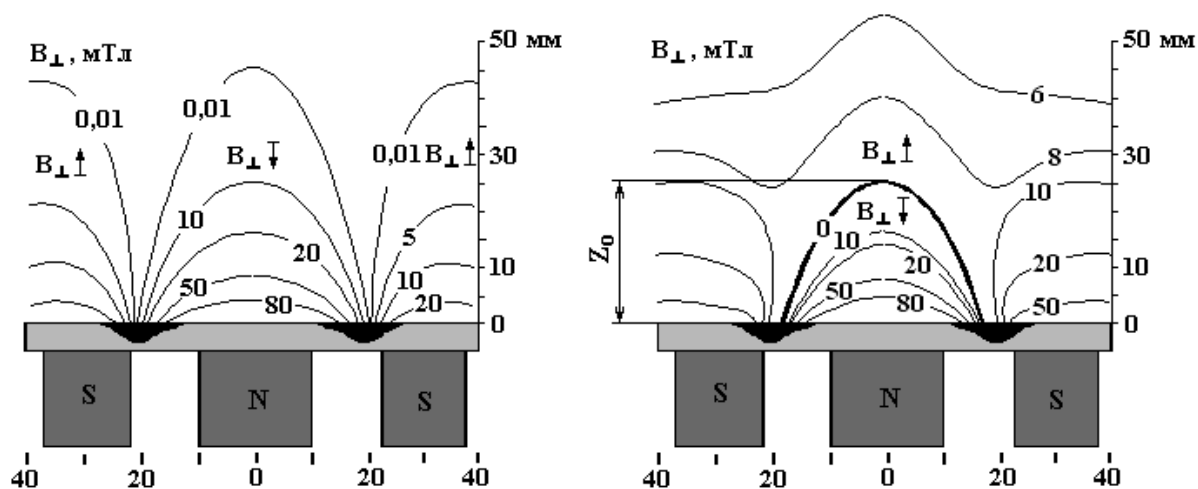


Рис. 4. Распределение вертикальной составляющей индукции магнитного поля B_{\perp} над поверхностью мишени при сбалансированной (а), несбалансированной (б) конфигурации магнитного поля МРС.

Увеличение объема боковых магнитов приводило к искривлению формы магнитной ловушки и возникновению “незамкнутых” силовых линий магнитного поля. Кроме того, в данном случае отмечено значительное изменение распределения вертикальной составляющей магнитного поля B_{\perp} над поверхностью мишени. На рис. 4, б показано распределение вертикальной составляющей магнитного поля B_{\perp} над поверхностью мишени при увеличении индукции магнитного поля бокового полюсного наконечника до 0,07 Тл ($B_{\pm} = 0,091$ Тл). Увеличение магнитного поля боковых магнитов приводило к увеличению B_{\perp} в области бокового полюсного наконечника и возникновению на оси МРС области с противоположным направлением магнитного поля. Магнетроны, имеющие подобное распределение магнитного поля, относятся к НМРС второго типа. Распределение B_{\perp} на оси магнетронов имело непосредственную связь со степенью несбалансированности устройства и, как следствие, во многом определяло характеристики несбалансированных магнетронов.

В случае МРС с дополнительным соленоидом управление распределением B_{\perp} на оси устройства достигается изменением тока соленоида (рис. 5). Как видно, при отсутствии I_c (сбалансированная МРС) B_{\perp} на оси магнетрона экспоненциально уменьшается практически до нуля с увеличением расстояния от мишени. Дополнительное поле соленоида приводит к возникновению на оси МРС зоны с противоположным направлением B_{\perp} . Причем за счет изменения тока соленоида периферийное магнитное поле обеспечивает изменяемую интенсивность B_{\perp} на оси МРС. Следует отметить, что поле дополнительного соленоида практически не влияло на форму магнитной ловушки МРС.

Проведены исследования по влиянию параметров разряда различных конфигураций МРС на ток подложки. Установлено, что для всех конфигураций ионный ток подложки I_s был прямо пропорционален току разряда I_r и пропорционально уменьшается с увеличением давления и расстояния мишень – подложка, то есть

$$I_s = m I_r, \quad (1)$$

где m – коэффициент, зависящий от давления, расстояния мишень – подложка и материала мишени. На рис. 6 представлена зависимость суммарного ионного тока подложки I_s от тока разряда несбалансированной МРС при различном расстоянии мишень – подложка. Суммарный ток подложки НМРС достигал 160 мА при токе разряда МРС 3,0 А и расстоянии мишень – подложка 7,0 см, тогда как при работе МРС со сбалансированной конфигурацией магнитного поля не превышал 35 мА при тех же условиях.

В случае МРС с дополнительным соленоидом суммарный ионный ток подложки также зависел от тока соленоида и направления магнитного поля, создаваемого дополнительным соленоидом. При работе МРС в режиме первого типа даже незначительное увеличение тока соленоида приводило к уменьшению ионного тока подложки в 2–2,5 раза (рис. 7).

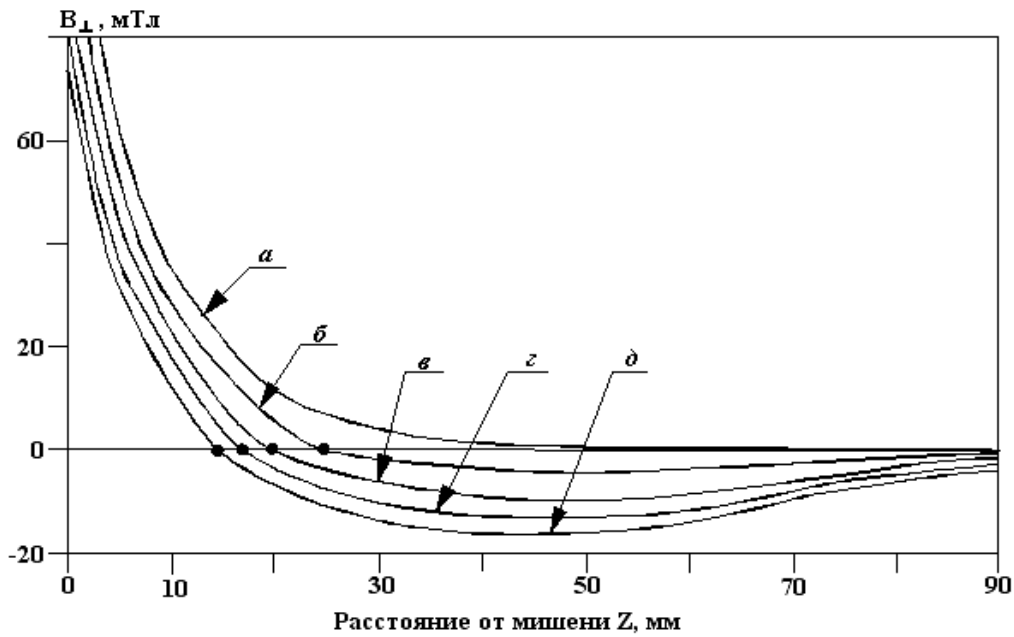


Рис. 5. Распределение B_{\perp} на оси МРС с дополнительным соленоидом при различном токе соленоида: $I_c = 0,0 \text{ A}$ (а); $I_c = 0,3 \text{ A}$ (б); $I_c = 0,6 \text{ A}$ (в); $I_c = 0,9 \text{ A}$ (г); $I_c = 1,2 \text{ A}$ (д).

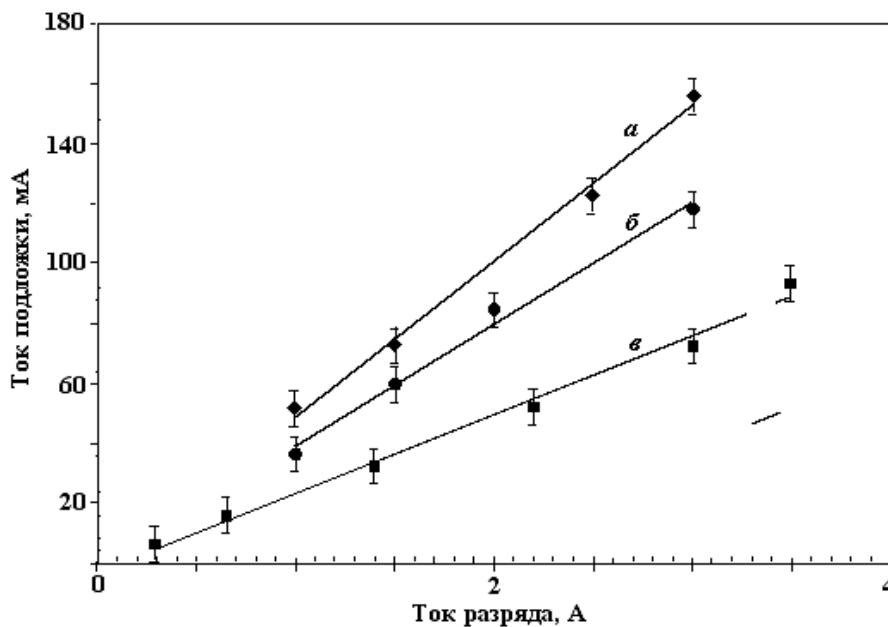


Рис. 6. Зависимость суммарного ионного тока подложки от тока разряда НМРС при различном расстоянии мишень – подложка: а – 7,0 см; б – 9,0 см; в – 12,0 см.

Зависимость суммарного ионного тока подложки от тока соленоида для конфигурации второго типа представлена на рис. 8. Суммарный ионный ток МРС с дополнительным соленоидом был прямо пропорционален I_c . Максимальная плотность ионного тока достигала $25,0 \text{ mA/cm}^2$ на оси магнетрона при токе разряда МРС $I_t = 2,0 \text{ A}$ и расстоянии мишень – подложка 7,5 см.

Эффективность различных конфигураций МРС хорошо иллюстрирует рис.9, на котором представлены зависимости плотности ионного тока на подложку от напряжения смещения при работе сбалансированной МРС, НМРС с усиленным боковым магнитным полем и МРС с дополнительным соленоидом в режимах первого и второго типа. Характеристики были получены при одинаковых условиях ($P = 0,1 \text{ Па}$, $I_t = 0,8 \text{ A}$, расстояние мишень – подложка $h = 8,0 \text{ см}$). Как видно, плотность тока МРС с дополнительным соленоидом в режиме второго типа примерно на порядок величины превышает плотность тока обычной МРС и в три–четыре раза – несбалансированной МРС с усиленным боковым магнитным полем. Включение соленоида МРС в режиме первого типа позволило снизить плотность ионного тока подложки примерно в два раза.

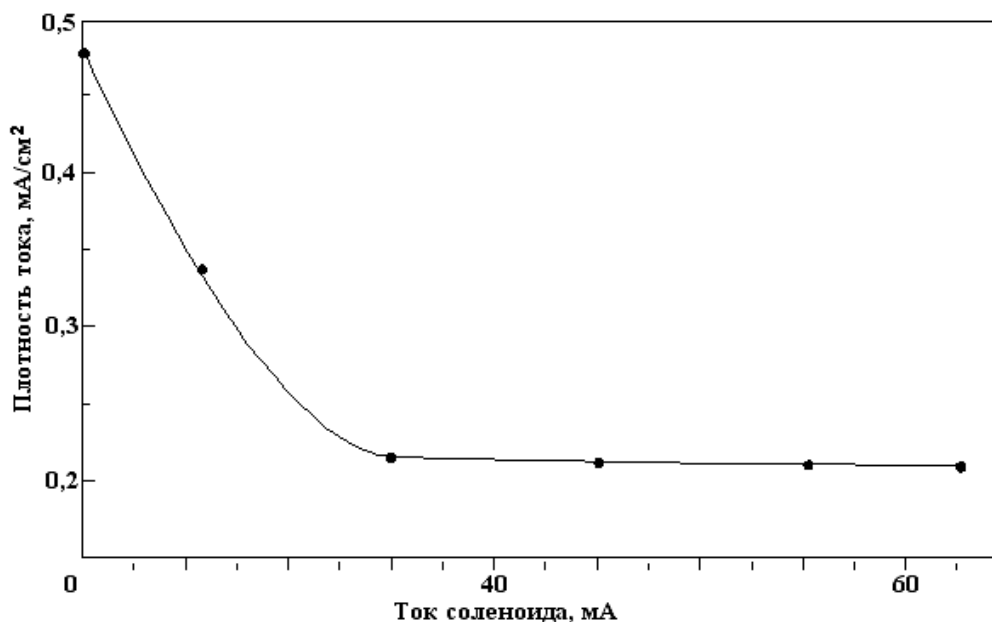


Рис. 7. Зависимость плотности ионного тока на оси МРС с дополнительным соленоидом в режиме первого типа от тока соленоида.

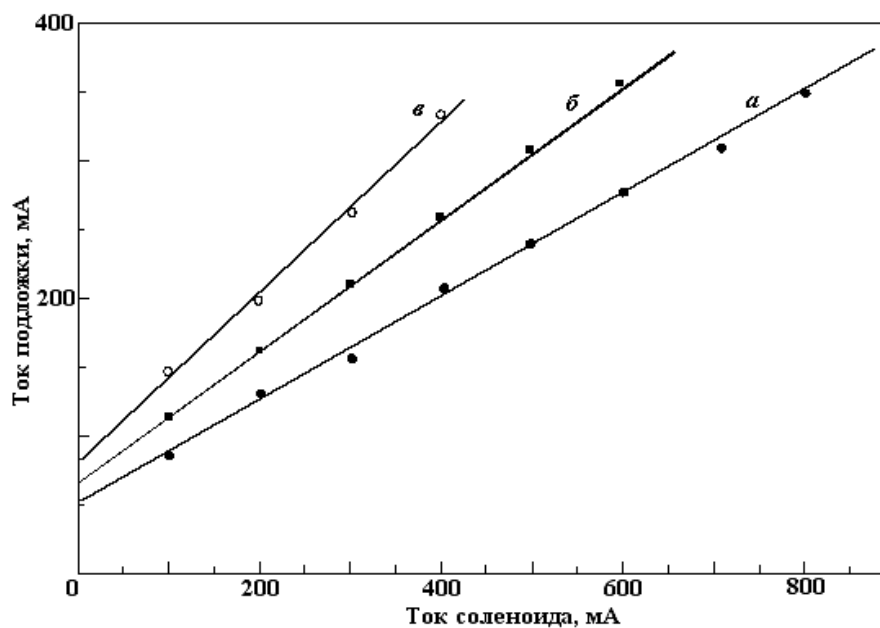


Рис. 8. Зависимость суммарного ионного тока подложки от тока соленоида при различном рабочем давлении, Па: а – 0,2; б – 0,08; в – 0,05.

Важной характеристикой ионного потока является энергия бомбардирующих подложку ионов. При магнетронном разряде средняя энергия ионов может быть оценена следующим выражением:

$$eU_i = e(U_b - V_{pl}), \quad (2)$$

где U_b – напряжение смещения подложки, V_{pl} – потенциал плазмы. Метод несбалансированного магнетронного распыления позволяет создавать значительные напряжения смещения подложки, однако при отсутствии тока (подложка электрически изолирована от других деталей конструкции) на подложке возникает небольшой отрицательный плавающий потенциал порядка 15–30 В, который позволяет осуществлять ионное стимулирование даже без внешнего смещения. Установлено, что для всех конфигураций МРС напряжение самосмещения практически не зависит от материала мишени, тока разряда и расстояния мишень – подложка. Зависимость напряжения самосмещения от рабочего давления представлена на рис. 10.

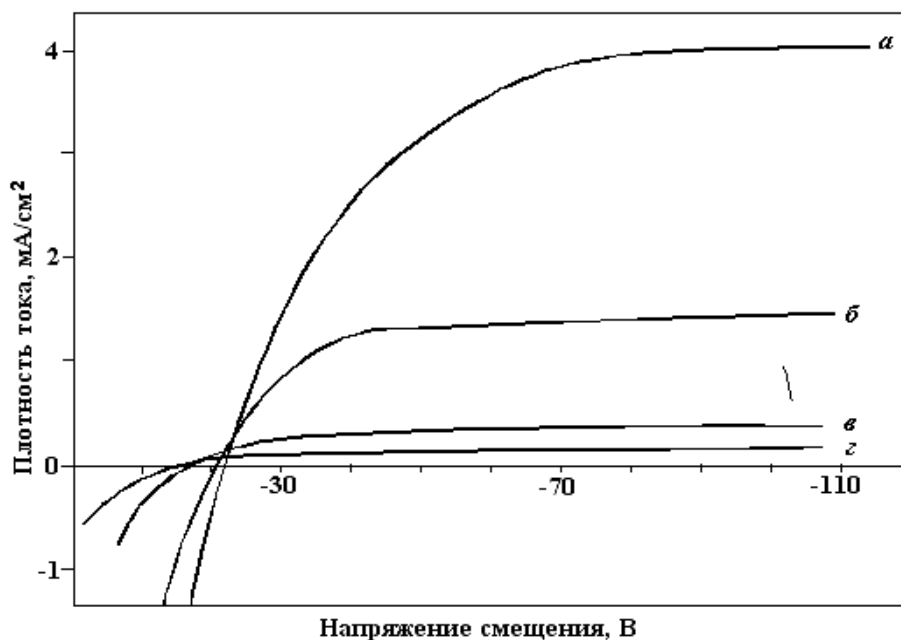


Рис. 9. Зависимость плотности ионного тока от напряжения смещения подложки: а – MPC с дополнительным соленоидом в режиме второго типа при $I_c = 600$ мА; б – несбалансированной MPC; в – сбалансированной MPC; г – MPC с дополнительным соленоидом в режиме первого типа.

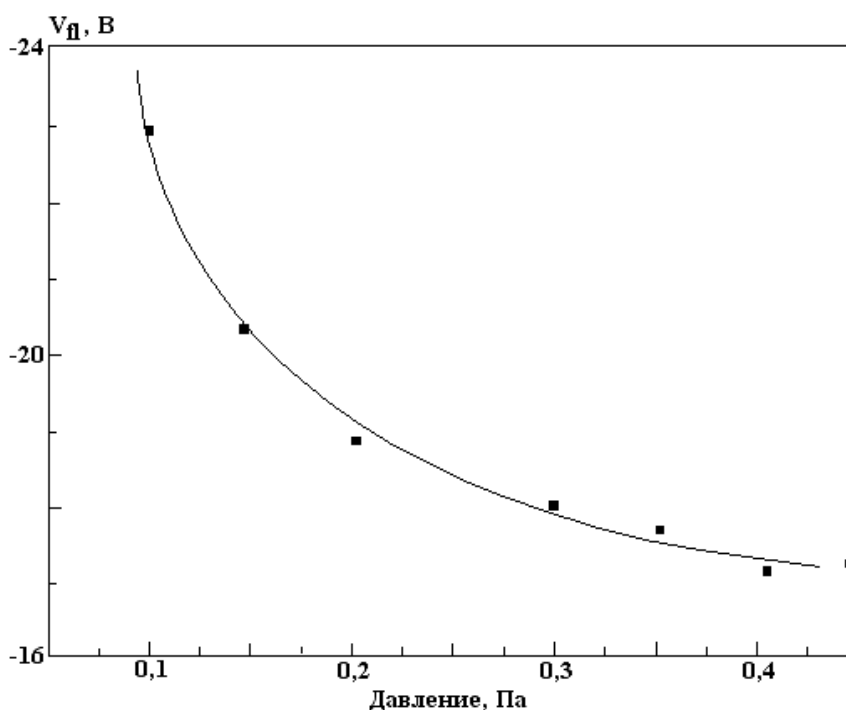


Рис. 10. Зависимость напряжения самосмещения от рабочего давления.

В случае MPC с дополнительным соленоидом напряжения смещения подложки зависело от тока соленоида и направления создаваемого им магнитного поля. При работе в режиме первого типа даже незначительное увеличение тока соленоида приводило к резкому уменьшению отрицательного потенциала самосмещения подложки и электронного тока (рис. 11). Данное поведение можно объяснить отклонением потока электронов от области подложки расходящимся к стенкам камеры магнитным полем, что дает низкую плотность плазмы в области подложки. Установлено, что размещение подложки за зоной расходящегося электронного потока позволяет снизить в несколько раз уровень ионной и электронной бомбардировки поверхности растущей пленки даже по сравнению со сбалансированной конфигурацией MPC, то есть в данном случае происходит минимизация энергетического воздействия в процессе роста пленки. Данный режим работы MPC может найти широкое применение

в микроэлектронике для осаждения свободных от дефектов пленок и покрытий с управляемой и воспроизводимой пористостью.

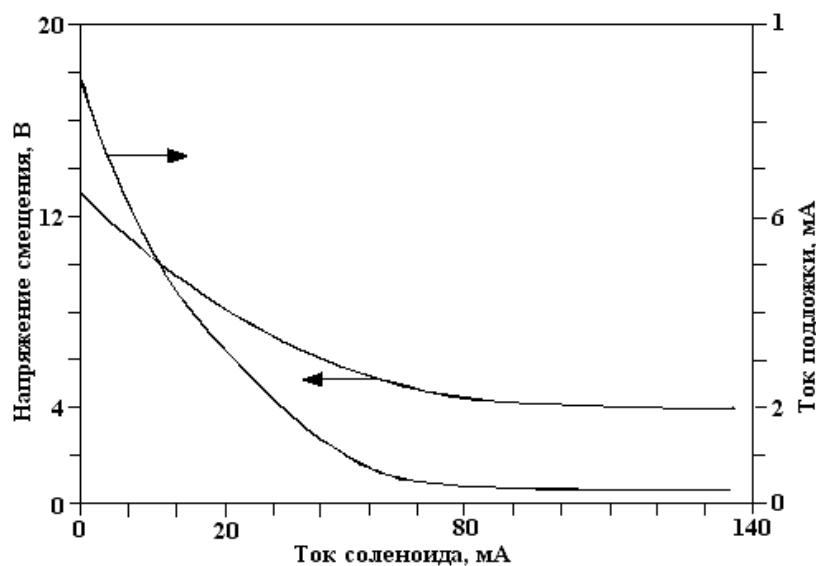


Рис. 11. Зависимость напряжения самосмещения и отрицательного тока подложки от тока соленоида при работе несбалансированной МРС в конфигурации первого типа.

В режиме второго типа напряжение самосмещения подложки практически линейно увеличилось при увеличении тока дополнительного соленоида до некоторого максимума. Дальнейшее увеличение тока соленоида приводило к снижению V_{pl} . В общем случае напряжение самосмещения подложки изменялось от -13 до -32 В. На рис. 12 представлена зависимость напряжения смещения подложки от тока соленоида при различном давлении и токе разряда МРС $I_t = 2,5$ А. Следует отметить, что при уменьшении давления разряд существовал в более узкой области значений тока соленоида.

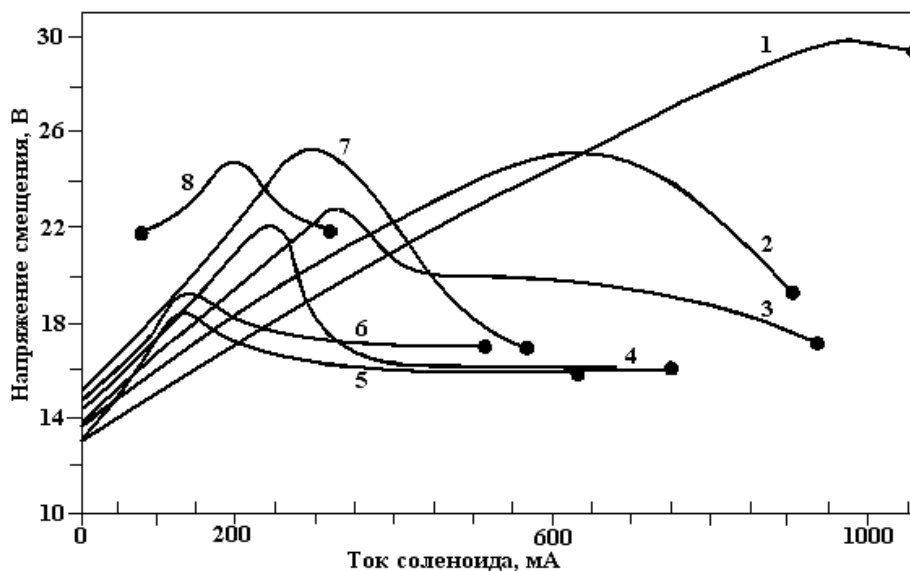


Рис. 12. Зависимость напряжения самосмещения подложки от тока соленоида при различном рабочем давлении, Па:
1 – 0,15; 2 – 0,13; 3 – 0,12; 4 – 0,11; 5 – 0,1; 6 – 0,08; 7 – 0,06; 8 – 0,04.

Потенциал плазмы был определен путем дифференцирования ВАХ ленгмюровского зонда. На рис. 13 показана зависимость потенциала плазмы V_{pl} и потенциала самосмещения V_{pl} от тока дополнительного соленоида при следующих режимах работы МРС: $I_t = 1,5$ А, $U_t = 550$ В, $P = 0,15$ Па. Установлено, что с увеличением тока соленоида происходит не только увеличение отрицательного самосмещения подложки, но и увеличение отрицательного потенциала плазмы. Потенциал плазмы практически не зависел от тока разряда и рабочего давления.

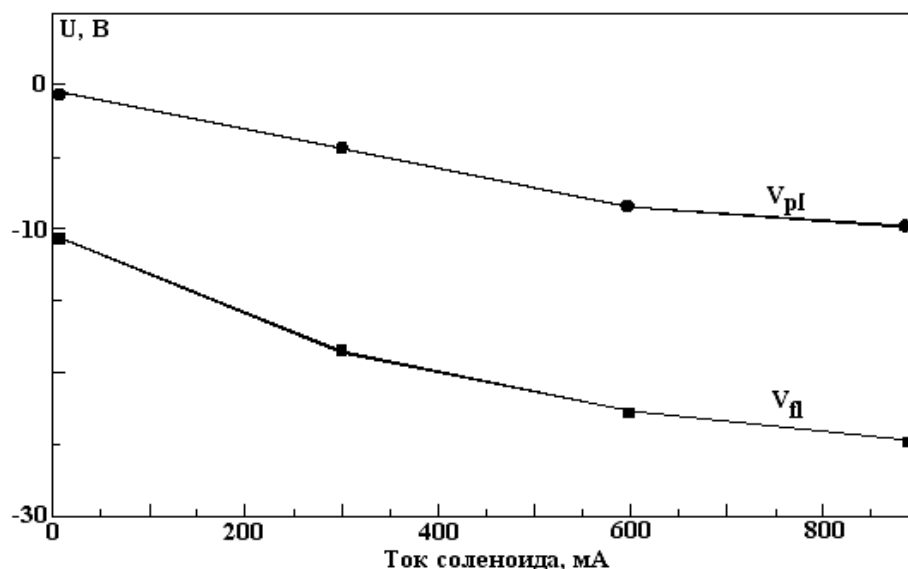


Рис. 13. Зависимость потенциала плазмы V_{pl} и потенциала самосмещения V_{fl} от тока дополнительного соленоида.

Заключение

Проведенные исследования особенностей построения магнитных систем МРС позволили установить, что несбалансированный режим работы может быть получен путем оптимизации конфигурации магнитного поля над поверхностью мишени магнетрона. Применение несбалансированной конфигурации магнитного поля МРС позволяет в несколько раз увеличить плотность ионного тока. Применение дополнительного соленоида позволяет достигать изменения конфигурации магнитных полей в области мишень–подложка практически без искажения основной магнитной ловушки, что в свою очередь позволяет независимо регулировать поток осаждаемого материала, плотность тока и энергию бомбардирующих ионов. Плотность ионного тока МРС с дополнительным соленоидом в режиме второго типа примерно на порядок величины превышает плотность тока сбалансированной МРС и в три–четыре раза – несбалансированной МРС с усиленным боковым магнитным полем. Максимальная плотность ионного тока МРС с дополнительным соленоидом в режиме второго типа достигала $25,0 \text{ mA/cm}^2$ на оси магнетрона при токе разряда МРС $I_t = 2,0 \text{ A}$ и расстоянии мишень – подложка $7,0 \text{ cm}$. Применение режима первого типа работы МРС с дополнительным соленоидом позволило значительно снизить уровень ионной и электронной бомбардировки подложки даже по сравнению со сбалансированной МРС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Достанко А.П., Бордусов С.В., Свадковский И.В. и др. Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники. В 3-х т. Т. 2 / Под общ. ред. А.П. Достанко. Минск, 2001.
2. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 159–172.
3. Svadkovski I.V., Dostanko A.P., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. Developing and investigation of unbalanced magnetron sputtering system // III International Conference Plasma physics and plasma technology: Contributed papers, Minsk, Belarus, September 18–22, 2000. Vol. 2. P. 716–719.
4. Lipschultz B., Hutchinson I., LaBombard B., Wan A. Electric probe in plasmas // J. Vac. Sci. Technol. 1986. Vol. 4. № 3. P. 1810–1816.

Поступила 27.05.2002

Summary

The results of comparative analysis of four configurations of planar magnetron sputtering systems characteristics are introduced. The studies of features of constructing of magnet systems of a magnetrons unbalanced type are carried out. The regularities of influencing of discharge characteristics on parameters of energetic particles fluxes on a substrate are established.

В.Г. Жекул, С.Г. Поклонов, Л.П. Трофимова, И.С. Швец

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В СКВАЖИННЫХ ЖИДКОСТЯХ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОБРАБОТКЕ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

Эффективность электроразрядного воздействия на призабойную зону и фильтр скважины во многом зависит от стабильности искрового разряда в скважинной жидкости, выбора оптимального режима разряда, величины непродуктивных энергозатрат на формирование канала искрового разряда (предпробивные потери энергии). Для повышения эффективности необходимо максимально увеличить коэффициент преобразования запасаемой в накопительном конденсаторе электрической энергии в акустическую энергию волны давления. Именно с воздействием волны давления электроразряда на обсадную трубу скважины, ее фильтр и призабойную зону продуктивного пласта в основном связано улучшение фильтрационных параметров и повышение притока нефти в скважину.

Известно [1], что электроакустический К.П.Д. разряда, определяющий степень преобразования электрической энергии, введенной в канал разрядной искры, в энергию ударной волны, распространяющейся в жидкости, в лучшем случае может достигать величины порядка 30% от запасенной в конденсаторе энергии. Максимальный коэффициент преобразования энергии достигается при условии отсутствия предпробивных энергозатрат, а также при пробое разрядных промежутков оптимальной длины.

В электроразрядных установках и технологиях “наземного” типа, когда высоковольтное оборудование размещено на поверхности земли, при отсутствии жестких ограничений массогабаритных показателей установки необходимые параметры волн давления легко могут быть достигнуты за счет варьирования параметров генератора импульсных токов. В погружных электроразрядных устройствах типа “Скиф” [2], предназначенных для обработки нефтяных скважин, такая возможность отсутствует. Максимальная запасенная в конденсаторах энергия в этих устройствах составляет приблизительно 1 кДж, и в ближайшее время практической возможности существенного ее увеличения не предвидится. Поэтому в погружных устройствах необходимо рационально и максимально эффективно использовать запасаемую электрическую энергию.

Реализация электрического разряда в погружных устройствах типа “Скиф” осуществляется высоковольтным пробоем жидкости, заполняющей скважину. При этом используется электродная система типа “острие – плоскость”, схема которой представлена на рис. 1, с диаметром острейкового анода 4 мм. В качестве жидкости глушения, заполняющей скважину до устья, используется, как правило, пластовая вода. Ее параметры (плотность, концентрация солей, удельная электропроводность) в зависимости от месторождения изменяются в широких диапазонах. Разряд в таких водных электролитах при повышенных гидростатических давлениях P_2 исследован достаточно подробно [3, 4]. В частности, экспериментально установлено, что с ростом P_2 условия пробоя ухудшаются, а именно: увеличиваются напряжение зажигания разряда $U_{заж}$ [3] и напряжение пробоя $U_{пр}$ (рис. 2). Увеличивается соответственно время задержки пробоя и, как следствие, предпробивные энергозатраты (рис. 3, кривая 5). Установлено, что при заданных параметрах генератора импульсных

токов и заданном радиусе острейкового анода увеличение P_z , рост которого соответствует увеличению глубины скважины, для обеспечения стабильности пробы требует увеличения ее удельной электропроводности σ_0 . Для каждого значения P_z существует своя пороговая электропроводность жидкости, ниже которой пробой разрядного промежутка не обеспечивается.

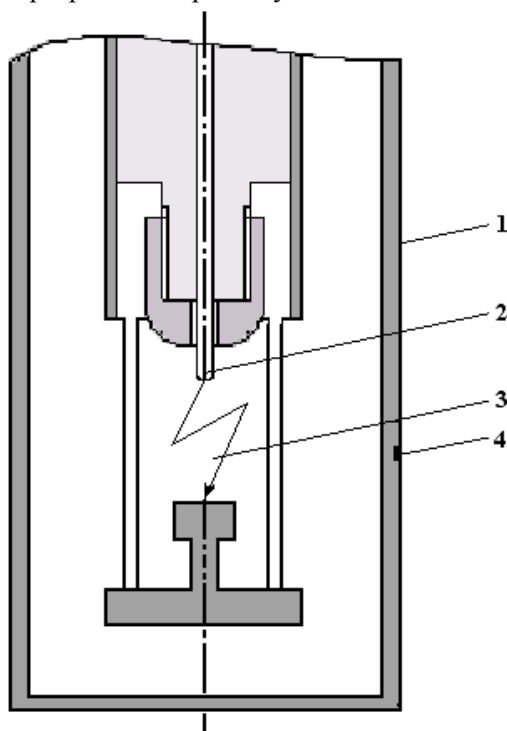


Рис. 1. Схема электродной системы погружного электроразрядного устройства типа "Скиф": 1 – стенка камеры; 2 – электрод; 3 – канал разряда; 4 – точка измерения.

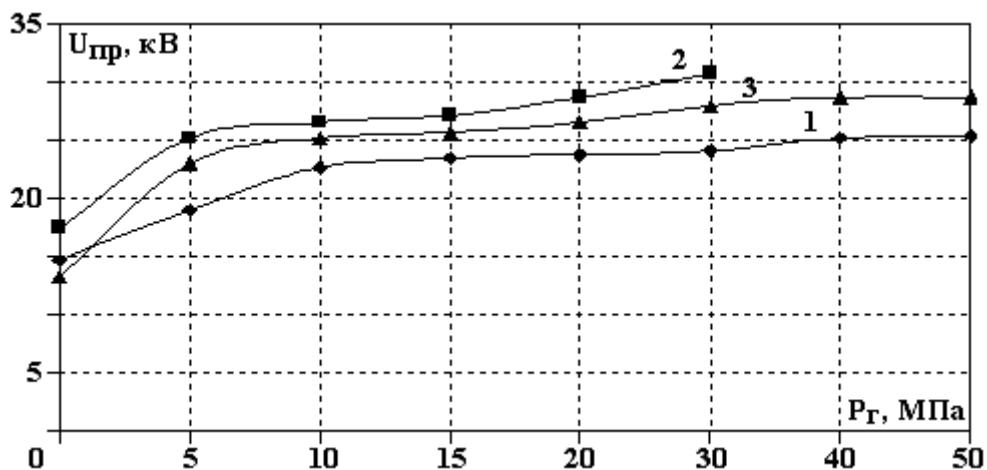


Рис. 2. Зависимость пробивного напряжения от гидростатического давления: 1 – вода, $\sigma_0 = 0,06$ См/м; 2 – вода, $\sigma_0 = 0,26$; 3 – ВНЭ, обводненность $\varphi = 48\%$.

Таким образом, с ростом P_z нижний предел интервала допустимых для осуществления искровых разрядов величин σ_0 смещается в сторону больших значений. Сверху этот интервал ограничивается увеличивающимися предпробивными потерями электрической энергии и переходом при $\sigma_0 \geq 1$ См/м искрового разряда в "коронный" [4]. В частности, при увеличении P_z до 50 МПа потери энергии при разряде в воде с $\sigma_0 = 0,26$ См/м достигают более 50% от запасенной в конденсаторах энергии, равной $W_z = 1080$ Дж (рис. 3, кривая 5). Эффективность воздействия разряда на стенку трубы, представленная на рис. 4, при этом существенно снижается.

На практике [2], когда параметры рабочей жидкости в скважине в процессе обработки трудно поддаются контролю и могут изменяться из-за растворения в ней солевых отложений на стенках и фильтре в широких диапазонах, устанавливают небольшие, порядка 10 мм, неоптимальные

разрядные промежутки l_{pn} . Это приводит к снижению эффективности разряда как по амплитуде волны давления, так и по удельному импульсу, сообщаемому стенке трубы [5]. Кроме того, при малых значениях длины разрядного промежутка l_{pn} , когда реализуется колебательный режим разряда, наблюдается значительный эрозионный износ острейшего электрода-анода и существенно снижается ресурс импульсных накопительных конденсаторов. Установлено, что при начальной длине разрядного промежутка $l_{pn}=10$ мм эрозионный износ стального анода на 1000 разрядов составляет около 7 мм. В то же время при $l_{pn} \approx l_{opt}$ этот износ не превышает 1 мм.

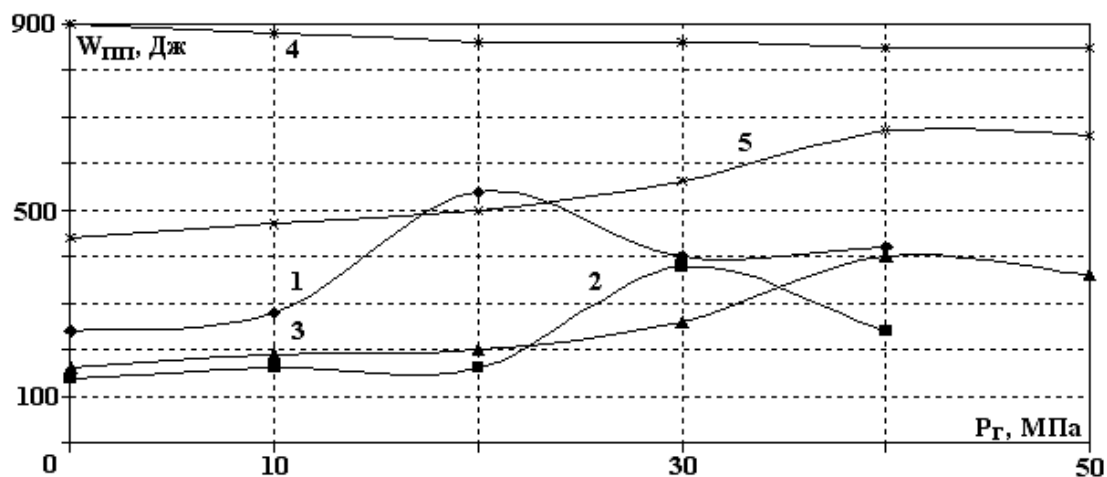


Рис. 3. Зависимость предпробивных потерь энергии от гидростатического давления. ВНЭ: 1 – $\phi = 32\%$; 2 – $\phi = 40\%$; 3 – $\phi = 48\%$; 4 – $\phi = 95\%$; 5 – водный электролит, электропроводность $\sigma_0 = 0,26$ См/м.

Изложенные выше соображения объясняют отчасти не всегда стабильные и высокие результаты практического применения электроразрядной технологии обработки нефтяных скважин. Одним из путей решения проблемы стабилизации искрового разряда и повышения эффективности его воздействия в условиях глубоких скважин является использование для их глушения, вместо пластовой воды, других жидкостей. Этим объясняется интерес, который вызывает в последнее время электрический разряд в водонефтяных эмульсиях (ВНЭ) [5, 6]. С одной стороны, ВНЭ является более естественной средой для заполнения нефтяной скважины, чем вода, поскольку заводнение призабойной зоны при использовании воды сказывается на ее фильтрационных характеристиках. С другой стороны, как показали эксперименты, пробивное напряжение и предпробивные потери энергии (рис. 2 и 3 соответственно) при разряде в ВНЭ ниже, чем в воде, и слабее зависят от гидростатического давления в скважине. С этим связана и большая скорость энерговода (активная мощность) в плазменный канал при разряде в ВНЭ по сравнению с разрядом в воде (рис. 5, кривые 1, 4).

Приведенные в данной работе экспериментальные результаты получены на экспериментальной установке, моделирующей условия в скважине, и с помощью измерительных методик, подробно описанных в [5, 7]. Параметры экспериментальной установки соответствовали параметрам существующих погружных устройств типа «Скиф» и были следующими: зарядное напряжение ГИТ $U_3 = 30$ кВ; емкость накопительного конденсатора $C = 2,4$ мкФ; запасенная в накопителе энергия $W_3 = 1080$ Дж; индуктивность разрядной цепи $L = 4,5$ мкГн; длина разрядного промежутка $l_{pn} = 30$ мм, близкая к оптимальной.

Известно [1], что увеличение скорости энерговода в канал разряда, которое имеет место при разряде в ВНЭ, приводит к увеличению давления в канале разряда и соответственно амплитуды давления в окружающей его жидкости. В экспериментах это зафиксировано увеличением удельного импульса, сообщаемого волной стенке трубы разрядной камеры (рис. 4, кривые 1–4).

Анализ полученных результатов показал, что искровой разряд в ВНЭ с обводненностью $\phi \leq 50\%$ реализуется более стабильно, с меньшим разбросом параметров и меньшими предпробивными потерями энергии, которые объясняются более низкой, по сравнению с обычной водой, электропроводностью ВНЭ. Электропроводность ВНЭ с обводненностью $\phi \leq 50\%$ находилась в пределах $(10^{-4} - 10^{-5})$ См/м. Наблюдаемую в экспериментах меньшую пробивную напряженность электрического поля на аноде (при фиксированном диаметре анода это соответствует меньшему пробивному

напряжению) при низкой электропроводности ВНЭ можно объяснить наличием в ВНЭ границ раздела двух сред, в значительной мере отличающихся, почти на порядок, по величине диэлектрической проницаемости ϵ : для нефти $\epsilon \approx 2$ и диспергированной в ней воды $\epsilon \approx 80$. Известно, что на границах раздела таких сред в электрическом поле из-за повышенной напряженности электрического поля создаются условия для зажигания и развития так называемых поверхностных (скользящих) разрядов [7]. Дальнейшее развитие плазменного канала в направлении противоэлектрода, вплоть до замыкания разрядного промежутка, определяется напряженностью поля на его головке, которая из-за малости радиуса разрядного канала существенно выше, чем начальная напряженность на аноде. Поэтому при повышенном гидростатическом давлении основная проблема осуществления разряда состоит в том, чтобы его зажечь. Дальнейшее развитие разряда уже слабо зависит от электропроводности жидкости. В воде с аналогичной ВНЭ электропроводностью разряд уже при сравнительно невысоких давлениях не зажигается. Для того, чтобы его зажечь, необходимо либо существенно повысить начальную напряженность электрического поля на аноде, например, за счет уменьшения радиуса анода или за счет повышения зарядного напряжения. На практике выполнить эти требования для существующих погружных устройств не удастся. Возможно также более чем на два порядка повысить электропроводность жидкости за счет повышения концентрации растворенных в ней солей. Последнее неизбежно приводит к существенному увеличению предпробивных потерь энергии и снижению эффективности разряда.

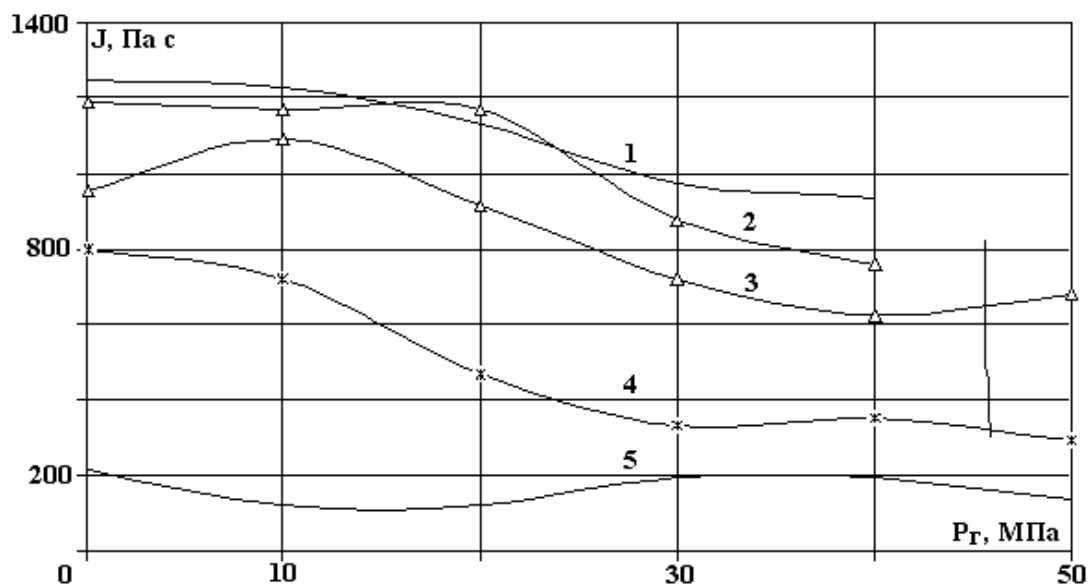


Рис. 4. Зависимость удельного импульса, сообщаемого разрядом стенке трубы, от гидростатического давления. ВНЭ: 1 – $\phi=32\%$; 2 – $\phi=40\%$; 3 – $\phi=48\%$; 4 – $\phi=95\%$; 5 – водный электролит, электропроводность $\sigma_0=0,26$ См/м.

В целом с точки зрения малости предпробивных потерь энергии (рис. 3), величины развиваемой в канале разряда электрической мощности (рис.5) и механического действия (рис. 4) разряд в ВНЭ с малой обводненностью более эффективен, чем разряд в воде. Однако, как показали эксперименты, с повышением гидростатического давления в таких ВНЭ появляются разряды, не завершающиеся пробоем. В частности, при $P_2 = 30$ МПа и нормальной температуре в ВНЭ обводненностью $\phi = 32\%$ более 30% разрядов при многократном их повторении не завершаются пробоем. Только при обводненности, близкой к 50%, все разряды при нормальной температуре в ВНЭ завершаются пробоем промежутка во всем, интересующем практику (до 50 МПа) диапазоне давлений. С повышением температуры условия пробоя также и для этой эмульсии ухудшаются, что проявляется в увеличении предпробивных потерь энергии и появлении беспробойных разрядов.

В таблице представлены данные по количеству завершающихся пробоем разрядов n_k среди общего числа разрядов n в исследуемой выборке и по усредненным предпробивным энергозатратам ΔW по отношению к запасенной в конденсаторе энергии W_3 для различных температур водонефтяной эмульсии и при гидростатическом давлении $P_2 = 30$ МПа.

Приведенные в таблице данные показывают, что уже при температуре $t \geq 70^{\circ}\text{C}$ (343°K) около 50% разрядов не завершаются пробоем. При этом предпробивные потери у завершенных пробоем разрядов приближаются к 50% от запасенной энергии. Эффективность воздействия разрядов на стенку скважины и призабойную зону соответственно снижается.

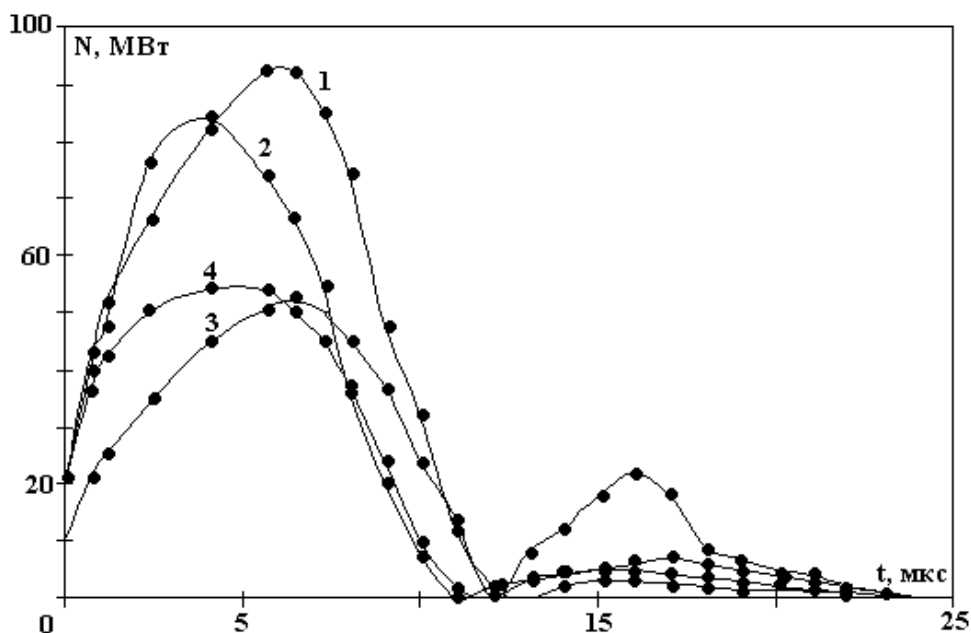


Рис. 5. Электрическая мощность в активной стадии разряда ВНЭ: 1 – $\varphi=32\%$; 2 – $\varphi=40\%$; 3 – $\varphi=48\%$; 4 – водный электролит, электропроводность $\sigma_0=0,26\text{ См/м}$.

Экспериментальные результаты пробоя водонефтяной эмульсии

| | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| T, K | 293 | 323 | 343 | 353 | 373 |
| $n_k/n, \%$ | 100 | 90 | 52 | 50 | 50 |
| $\Delta W/W_3, \%$ | 13 | 18 | 23 | 24 | 34 |

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование водонефтяных эмульсий обводненностью до 50% для глушения скважин позволяет в ряде случаев существенно повысить эффективность электроразрядного воздействия. Однако полностью решить проблему стабилизации разряда и повышения его эффективности использование ВНЭ в качестве жидкости глушения скважин не позволяет. Особенно это относится к “горячим” скважинам, температура которых превышает 70°C .

Полученные в данной работе результаты, а также учет сложностей, связанных с приготовлением эмульсии (для каждой нефти необходимо исследовать свои тонкости технологии ее приготовления), при необходимости разработки дополнительного оборудования и дополнительной операции в процессе обработки скважин, на наш взгляд, не позволяют рекомендовать использование ВНЭ в качестве универсального пути повышения эффективности электроразрядной технологии обработки скважин. В тех случаях, когда параметры добываемой в скважине нефти соответствуют оптимальным по эффективности разряда параметрам ВНЭ ($\varphi \leq 50\%$, $t \leq 70^{\circ}\text{C}$), ее использование вместо воды для глушения скважин при электроразрядной обработке достаточно перспективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев, 1979.
2. Максупов Р.А., Сизоненко О.Н., Малюшевский П.П. Использование электроразрядного воздействия на призабойную зону // Нефтяное хозяйство. 1985. № 1. С. 34–35.
3. Трофимова Л.П., Поклонов С.Г. Электрическая прочность разрядного промежутка при высоковольтном пробое воды в условиях повышенных давлений // Электронная обработка материалов. 1993. № 6. С. 35–38.

4. Глушенко В.Ж., Жекул В.Г., Трофимова Л.П. Динамика импульсного электрического разряда в сильнопроводящих водных электролитах в условиях высоких гидростатических давлений // Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий, сб. научн. трудов. Киев, 1995. С. 4–7.
5. Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Трофимова Л.П., Швец И.С. Формирование электрического разряда в водонефтяных эмульсиях при высоких давлениях и температурах // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 37–42.
6. Сизоненко О.Н., Любимов А.Д., Денисюк О.Н. Влияние обводненности водонефтяной эмульсии на эффективность электрического разряда // Нефтяное хозяйство. 1996. № 4. С. 51–52.
7. Ковязин Н.И., Ипполитов В.В., Уросов С.А., Косенков В.М. и др. Методика измерения и экспериментальное исследование удельного импульса, сообщаемого деформируемому цилиндру давлением на его внутреннюю поверхность // Изв. ВУЗ. Нефть и газ. 2000. № 1. С. 25–30.
8. Балыгин И.Е. Электрические свойства твердых диэлектриков. М., 1974.

Поступила 15.04.2002

Summary

The parameters of high-voltage electrical discharge in water and oil emulsions of various water content is investigated. Its comparison with underwater electrical discharge is conducted. It is shown that the discharge in water and oil emulsions with low water content is more effective than underwater discharge judging by pre-breakdown energy losses, discharge channel electrical power as well as by mechanical effect. However, more than 30 per cent of discharges have no breakdown at hydrostatic pressure equal to 30 MPa. There is some deterioration in the emulsion breakdown conditions with temperature growth. Prebreakdown energy losses increase up to 50 per cent of stored energy under the temperature exceeding 70⁰C. The results obtained can be of use for improving electric discharge technology for oil well treatment.

ИНФОРМАЦИЯ

53 КОНГРЕСС МЕЖДУНАРОДНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА (ISE)

(15 – 20 сентября 2002 года, Дюссельдорф, Германия)

Очередной 53 конгресс Международного электрохимического общества (ISE) состоялся с 15 по 20 сентября 2002 года в Дюссельдорфе (Германия), Университет им. Г. Гейне. Основная тематика конгресса: «Электрохимия молекулярных и микроскопических размеров».

В работе конгресса приняло участие более 1200 электрохимиков из 59 стран мира. На пленарных заседаниях были заслушаны обзорные доклады по всем отраслям современной электрохимии, охваченные тематикой конгресса. Кроме того, работали 10 самостоятельных симпозиумов: 1. молекулярные и электронные аспекты межфазных границ; 2. электроанализ; 3. биоэлектрохимия; 4. III международный симпозиум по электрохимическим методам получения материалов с заданными свойствами; 5. молекулярные и микроскопические аспекты коррозии и защиты от коррозии; 6. IV международный симпозиум по технологии электрохимических микро- и наносистем; 7. электрохимические технологии (совместно с VI европейским симпозиумом по электрохимической технологии: электрохимия для устойчивого развития); 8. электрохимические источники энергии; 9. твердотельная электрохимия; 10. электрохимия органических соединений (симпозиум 10 А) и электрохимия проводящих полимеров (симпозиум 10 В).

В период проведения конгресса работали 29 выставок различных фирм, производящих оборудование в области электрохимических методов исследования, электроанализа, коррозионных испытаний, а также предлагающих свои разработки и технологии в различных областях электрохимической технологии, в том числе и технологии микро- и наносистем. Были предусмотрены также весьма обширные выставки научной и учебной литературы по различным отраслям электрохимии, физики, электрохимической технологии.

В короткой информационной статье нет никакой возможности полностью осветить все научные аспекты обсужденных на конгрессе проблем, новых научных и прикладных результатов. Однако следует выделить главное: драматические события (которые можно назвать и революционными) в технике последних десятилетий определили направление современного развития электрохимической науки и технологии – переход от макро- к микро- и наносистемам. Большинство основных докладов было посвящено этим проблемам: «Электрохимия и микросистемы» (В. Эрфельд, Германия), «Электрохимическое получение нанопроволоки и ее свойства» (Н. Тао, США), «Электрохимическая микрообработка и получение поверхностных структур» (Д. Ландольт, Швейцария), «Электроосаждение решеток с малыми металлическими частицами» (Б. Ширифкер, Венесуэла), «Электрохимическое наноструктурирование поверхности» (Д. Шифрин, Великобритания) и др. Очень большой интерес у участников конгресса вызвала лекция Нобелевского лауреата М. Эйгена (Геттинген, Германия), посвященная эволюционной биотехнологии «Квази-частицы, флуктуации ошибок и антивирусные стратегии».

Применительно к тематике журнала «Электронная обработка материалов» особое значение имела работа симпозиумов: III международный симпозиум по электрохимическим методам получения материалов с заданными свойствами; молекулярные и микроскопические аспекты коррозии и защиты от коррозии; IV международный симпозиум по технологии электрохимических микро- и наносистем и электрохимические технологии. В работе этих симпозиумов также отражалась вышеупомянутая тенденция (от макро- к

микро- и наносистемам). Работа симпозиумов проходила как в виде специальных лекционных программ, так и постерных докладов. В общей сложности было представлено около 800 постерных докладов; часть из них была выделена для устной презентации.

На IV международном симпозиуме по микро- и нанотехнологиям следует выделить доклады М. Датта (Intel Corporation, США) «Роль электрохимической технологии в микроэлектронике». Как образно заметил М. Дата: «Электрохимическая технология учится приспосабливаться к постоянно возрастающим требованиям сегодняшнего дня» (в том числе и по проблеме перехода к микро- и наносистемам).

Специальное заседание было посвящено проблемам электрохимической размерной микрообработки. Следует отметить доклады М. Лоренгеля и др., Университет Г. Гейне, Дюссельдорф (Германия) «Структура межфазной поверхности при электрохимической обработке железа в растворах NaNO_3 ». Впервые авторы обратили внимание, что продукты электрохимической обработки при определенных условиях могут находиться в жидком состоянии, поскольку температура плавления соответствующей соли может быть ниже температуры кипения раствора. Полученный результат является чрезвычайно важным для более фундаментального понимания явления термокинетической неустойчивости поверхностных покрывающих слоев (специфический вид т.н. транспассивного растворения). Интересные результаты представлены в докладе Р. Шустера и др. (Германия) «Электрохимическая обработка микроэлементов ультракороткими импульсами напряжения». Продемонстрированы уникальные возможности электрохимической микрообработки на межэлектродных зазорах меньше 1 мкм с длительностью импульсов порядка 10 наносекунд. Ранее возможности ЭХРО ограничивались применением импульсов микросекундного диапазона.

Следует отметить доклад проф. Я. Ито, Университет Киото (Япония) по использованию нетрадиционных электрохимических реакций в технологии и, прежде всего, реакций, протекающих в разряде системы электрод-электролит в которой электролит – расплав соли.

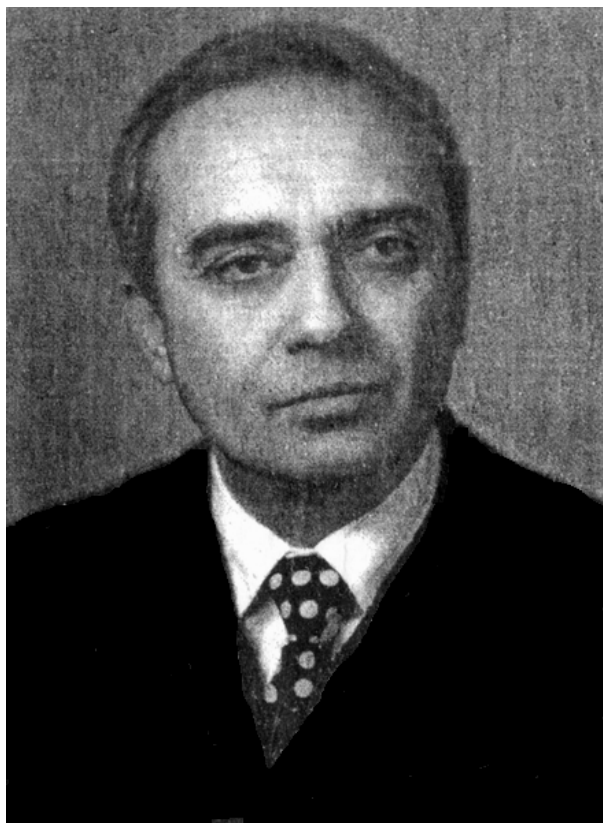
На конгрессе вручены специальные премии ISE. Одна из наиболее почетных – премия им. А.Н. Фрумкина (нашего земляка, родившегося в 1895 году в Кишиневе, крупнейшего электрохимика своего времени, имя которого носит Институт электрохимии Российской Академии Наук). Эта премия вручается раз в два года за «крупнейшие достижения в области электрохимии в течение всей жизни». Премия вручалась второй раз, первая была присуждена французскому исследователю Р. Парсонсу. В этом году ее получил российский ученый Л.И. Кришталек – Институт электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина. Его блестящая лекция «Исследование механизма реакций переноса заряда» вызвала живой интерес присутствующих.

В период проведения конгресса состоялось заседание генеральной ассамблеи ISE, на котором принят ряд изменений Устава ISE. Принято решение об организации следующего 54 конгресса в августе – сентябре 2003 года в г. Сан Педро (штат Сан Пауло, Бразилия). Его тематика «Роль электрохимии в устойчивом развитии современных обществ». Очередной 5^{ый} международный симпозиум по технологии электрохимических микро- и наносистем состоится 29 сентября – 1 октября 2004 года в Токио (Япония).

Вне всякого сомнения прошедший конгресс явился важным этапом в развитии современной электрохимии и электрохимической технологии.

А.И. Дикусар

ПАМЯТИ ЕВГЕНИЯ МИХАЙЛОВИЧА РУМЯНЦЕВА



16 октября 2002 года скоропостижно скончался доктор технических наук, профессор, известный специалист в области электрохимических и электрофизических методов обработки материалов, Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, Лауреат Государственной премии СССР Евгений Михайлович Румянцев.

Е.М. Румянцев родился в 1935 году. В 1962 году окончил Ивановский химико-технологический институт по специальности «Технология электрохимических производств», и с этого же года – начальник ОКБ НИИ технологии и организации производства Министерства авиационной промышленности СССР. Это был период активного внедрения в авиапромышленность нового вида высоких технологий – электрохимической размерной обработки (ЭХРО). Евгений Михайлович активно включился в этот процесс, который определил дальнейший творческий путь ученого область его практических интересов.

С 1974 года практически до безвременной кончины Е.М. Румянцев заведовал кафедрой технологии электрохимических производств

Ивановского химико-технологического университета, в течение более чем пятнадцати лет (1983 – 1998 гг.) будучи первым проректором. Этот период жизни, творческой и общественной деятельности Е.М. Румянцева чрезвычайно плодотворный. Под его руководством проводятся интересные исследования в области теории и практических приложений процессов высокоскоростного анодного растворения и электрохимической размерной обработки металлов, создается и используется уникальное оборудование. Много сил и энергии Е.М. Румянцев отдает подготовке специалистов высшей квалификации.

В этот период защищает докторскую диссертацию, пишет учебники и учебные пособия (наиболее известное из них: Е.М. Румянцев, А.Д. Давыдов «Технология электрохимической обработки металлов», М. «Высшая школа», 1984), руководит многочисленными контрактными работами в области использования электрохимического формообразования. За работы в области применения неводных электролитов при ЭХРО Е.М. Румянцев становится Лауреатом Государственной премии СССР. В 1994 году ему присваивается почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации».

Е.М. Румянцев – автор более 370 научных и научно-методических работ, в том числе 6 монографий и учебников, 50 авторских свидетельств и патентов. Под его руководством защищены 14 кандидатских и 2 докторские диссертации. Он был одним из постоянных авторов журнала «Электронная обработка материалов».

Большую работу Евгений Михайлович проводил как член Научного Совета Российской Академии наук по электрохимии и коррозии. Он действительный член Академии инженерных наук РФ, член редколлегии журнала «Известия ВУЗов. Химия и химическая технология».

Незадолго до кончины была издана книга («Чтобы знали и помнили ...», Иваново, 1997), в которой он поделился воспоминаниями о развитии и применении электрофизических и электрохимических методов обработки и вообще высоких технологий в Советском Союзе. Несколько перефразируя основную идею этой книги, можно сказать, что Евгения Михайловича знали, уважали и любили очень многие, кому пришлось встретиться с ним на жизненном пути. И нет сомнения в том, что мы сохраним добрую память об Евгении Михайловиче навсегда.

Коллеги