

Vanadium oxide films for uncooled microbolometers produced by reactive magnetron sputtering

V. A. Marchenko

Institute of Microelectronics Technology, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Magnetron discharge characteristics as a function of chamber pumping speed were measured at reactive sputtering of V-targets in Ar/O₂ mixtures. Both stable and unstable (hysteretic) regimes of sputtering are realized. Additional control of oxygen partial pressure during film deposition increases the reproducibility of VO_x film electric characteristics. Sputtering of V-7%Mo target results in ten fold decreasing ρ value as compared with undoped films.

УДК 621.3.038:621.521

Разработка метода деконтаминации с использованием интегрального воздействия пучково-плазменного разряда на клетки микроорганизмов

О. А. Зиновьев

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

Л. В. Неумывакин

Институт молекулярной генетики РАН, Москва, Россия

Приведены экспериментальные данные стерилизации поверхностей и внутреннего содержимого различных объектов (конверты, пакеты с порошками фармпрепаратов) пучково-плазменным разрядом (ППР). Даны описания установки для получения ППР и условий получения на ней эффекта деконтаминации, а также предварительное теоретическое обоснование процесса стерилизации с помощью ППР. Предложена область применения ППР в фармацевтической и косметической индустрии, а также в антитеррористических мероприятиях.

Материалы и методы

Устройство для создания ППР

Основным узлом установки стерилизации поверхности с помощью ППР является электронный ускоритель с выводом электронов в атмосферу. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

На рис. 2 дана фотография ускорительного блока, с помощью которого происходит формирование электронного пучка с энергией 180—250 кэВ и током 1—3 кА при $\tau = 1$ мкс. Электронный пучок возникает в вакуумном диоде, катод которого работает в режиме взрывной автоэмиссии. Высокое напряжение попадает на катод от генератора импульсного напряжения (ГИН), на шести ступенях которого происходит умножение зарядного напряжения при коммутации шестью разрядниками. Генератор заряжается от высоковольтного трансформатора типа В-140 через систему высоковольтных выпрямительных диодов СВЛ.

Электронный пучок ижектируется в атмосферу сквозь анодную алюминиевую фольгу толщиной 20—50 мкм. Общая площадь электронной засветки 6×15 см.

На выпускном окне ускорителя имеется поддерживающая решетка, которая вместе с выпускной фольгой является анодом, имеющим нулевой потенциал по отношению к корпусу (земле) установки. По всей площади сечения выпускного окна под действием энергичных электронов возникает пучково-плазменный разряд при атмосферном давлении, который и обеспечивает стерилизующее воздействие на поверхность различных объектов.

Толщина образующегося плазменного слоя в районе выпускной фольги зависит от глубины проникновения энергичных электронов в атмосферу. Для воздуха имеем [1]

$$\rho\delta = 10^{-5}E^{1.5},$$

где ρ — плотность атмосферного воздуха.

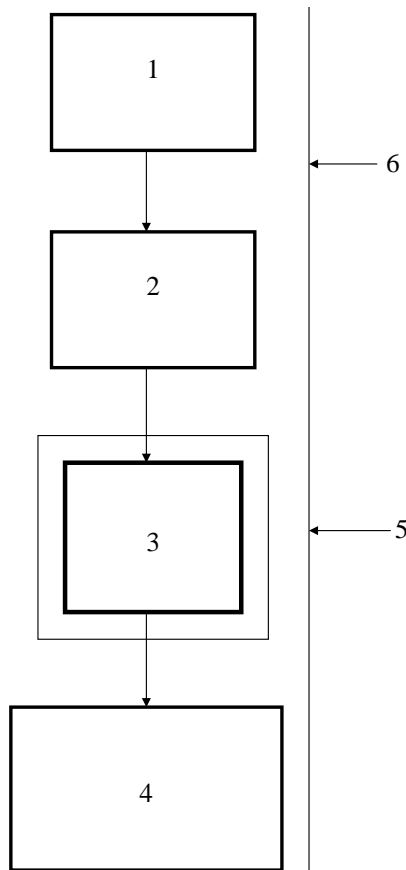


Рис. 1. Блок-схема установки ППР для стерилизации поверхностей:

- 1 — источник питания; 2 — импульсный генератор;
3 — ускорительный блок; 4 — механический транспортер;
5 — свинцовый кожух (биологическая защита);
6 — электрозащитное ограждение

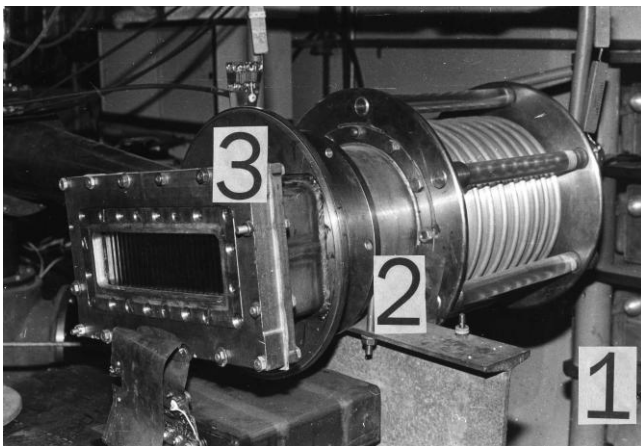


Рис. 2. Ускорительный блок:

- 1 — генератор импульсного напряжения;
2 — высоковольтный диод; 3 — выпускное окно

При $E = 2,5$ кэВ глубина проникновения электронов составляет около 100 мм.

На рис. 3 представлен экспериментальный график плотности дозы электронного облучения (D) и зависимости от $z = \delta$ до выпускной фольги. Сплошная доза — это экспозиционная доза, измеренная пленочными дозиметрами до и после про-

хождения полиэтиленовой пленки. Эти плотности дозы представляют собой рабочий вариант стерилизации поверхностей, герметично закрытых полиэтиленовой пленкой. Аналогичные результаты были получены при использовании биологических индикаторов [2].

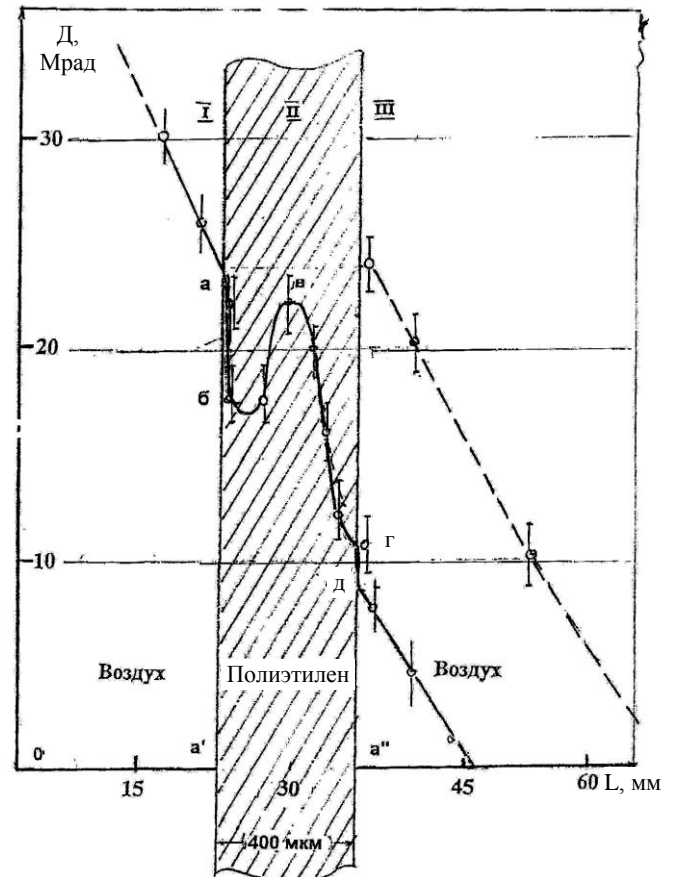


Рис. 3. Экспериментальный график плотности дозы электронного облучения D полиэтиленовой пленки в зависимости от длины пробега электронов L :

Режимы облучения: $E = 120$ кэВ; $J = 30$ мкА/см²; $t = 20$ с;
 $P \leq 3 \cdot 10^4$ Гр/с; I—III — зоны прохождения электронов; а, б, в, г, д — точки измерения дозы рентгеновского излучения; а', а'' — границы увеличения масштаба графика по оси $X(L)$

Использованный микробиологический материал

В работе использовали лекарственный препарат "Полифан" производства ООО "СТИ-МЕД-СОРБ" (г. Киров) в упаковках № 10 (пакетики из ламинированной бумаги с порошком лигнина весом 10 г). Толщина пакетика с порошком — 5—7 мм. Препарат является гидролизным лигнином, прошедшим щелочную обработку и не подвергавшимся деконтаминации после расфасовки. Ранее было показано, что такая фасовка полифана содержит большое число микроорганизмов как бактерий, так и грибов [3].

В почтовые конверты с заложением в них листом бумаги формата А4 помещали 50 мг лиофили-

зованной культуры клеток бактерий *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* В (титр 10^{10} кол/мл) и грибов *Saccharomices cerevisia* (титр 10^7 кол/мл). Исползованные микроорганизмы не являются патогенными и применяются в микробиологической промышленности.

Определение остаточной радиоактивности в обработанных объектах проводили с помощью радиометра "Родон" и сцинтилляционного счетчика "Марк-3".

Микроорганизмы в конвертах до и после обработки проверяли на жизнеспособность посевом в жидкую ростовую среду с последующим высевом разведенной аликвоты на чашку Петри для подсчета жизнеспособных клеток.

Образцы "Полифана" до и после обработки проверяли на микробную обсемененность в соответствии со статьей Госфармакопеи XI издания "Методы микробиологического контроля лекарственных средств" (ГФХI, вып. 2) и изменениями № 1, 2, 3 к данной статье [4]. Пастеризацию осуществляли в сухожарном шкафу при температуре 80 °С в интервале времени 15—120 мин.

Испытание на микробиологическую чистоту включает количественное определение жизнеспособных бактерий и грибов двухслойным агаровым методом, а также выявление определенных видов микроорганизмов, наличие которых недопустимо в нестерильных лекарственных средствах. В соответствии с ФС 42–3030–98 к "Полифану" предъявляются следующие требования: общее число аэробных бактерий в 1 г препарата не должно превышать 10^3 , общее число грибов – 10^2 , при этом не допускается наличие *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*.

Большое значение имеет проверка роста микроорганизмов в обработанном препарате в течение различных сроков его хранения. Проводили исследование арбитражных образцов препарата, заложенных на хранение в течение одной недели, шести недель, 12 и 24 мес.

Одной из основных характеристик "Полифана" является его адсорбционная способность. Она максимальна при влажности 60—70 %. Влажность "Полифана" определяли с помощью методики, описанной в ВФС 42–3030–98 [4] по высушиванию до постоянного веса при температуре 105—110 °С.

Испытание на микробиологическую чистоту включает количественное определение жизнеспособных бактерий и грибов двухслойным агаровым методом. Поскольку исходный материал имеет разную степень обсемененности, абсолютное содержание инфекционных единиц в грамме как необработанного препарата, так и на промежуточных уровнях обработки может варьировать,

затрудняя статистическую обработку результатов. Поэтому в табл. 1—4 приведены данные так называемых типичных опытов. Однако следует отметить, что общая закономерность и практически полное отсутствие инфекционных частиц при высоком уровне воздействия во всех случаях сохраняются.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 показаны результаты обработки паке-тиков по 10 г препарата "Полифан" различными дозами ППР. Из табл. 1 видно, что количество бактерий и грибов уменьшается в препарате с увеличением градиента энергии пучка. При величине энергии пучка 150 кэВ препарат является микробиологически чистым. Аналогичный результат наблюдали и после пастеризации препарата в течение 1,5—2 ч (табл. 2).

Однако с увеличением энергии пучка или времени пастеризации уменьшается количество влаги в препарате. Потеря влаги после пастеризации значительно выше, чем после обработки ППР.

Таблица 1

Микробиологическая чистота и влажность препарата "Полифан" до и после облучения ППР

Энергия пучка, кэВ	Содержание, кол/г		Влажность, %
	бактерий	грибов	
0	10^7	10^5	70
50	10^4	10^3	65
100	10^3	10^2	63
150	Менее 10	Менее 10	58
200	Нет	Нет	55

Таблица 2

Микробиологическая чистота препарата "Полифан" до и после пастеризации

Время прогрева, мин	Содержание, кол/г		Влажность, %
	бактерий	грибов	
0	10^7	10^5	65
15	10^7	10^5	60
30	10^5	10^5	54
60	10^4	10^3	43
90	10^3	10^2	40
120	10^2	Менее 10	38

Вторым принципиальным преимуществом стерилизации с помощью облучения ППР является продолжительность эффекта (табл. 3).

В табл. 4 приведены данные определения жизнеспособности микроорганизмов, помещенных в почтовый конверт.

Таблица 3

Микробиологическая чистота препарата до и после облучения и пастеризации при различных сроках хранения

Время хранения	Пастеризованный препарат		Облученный препарат	
	бактерии, кол/г	грибы, кол/г	бактерии, кол/г	грибы, кол/г
1 неделя	$2 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10$	Менее 10	Менее 10
6 недель	10^4	$2 \cdot 10^2$	10^2	30—40
12 месяцев	10^5	10^3	Менее 10	Менее 10
24 месяца	10^7	10^4	Менее 10	Менее 10

Таблица 4

Эффект различных доз облучения ППР на жизнеспособность бактерий и грибов, помещенных в почтовый конверт с листом бумаги А4

Энергия пучка, кэВ	Содержание, кол/мл	
	бактерий	грибов
0	10^{10}	10^7
50	10^5	10^4
100	10^3	10^2
150	Менее 10	Менее 10
200	Нет	Нет

Из данных табл. 1—4 видно, что энергии пучка в 200 кэВ вполне достаточно, чтобы полностью сделать нежизнеспособными все использованные микроорганизмы.

Полученные результаты могут быть использованы как в конвейерной стерилизации порошковых фармпрепаратов, так и в процессе стерилизации почтовых конвертов в целях биологической безопасности и предотвращения терактов.

Теоретическим обоснованием процесса стерилизации с помощью ППР могут быть выполнены следующие расчеты и предположения:

Эффективные сечения (σ_{mix}) гибели клеток микроорганизмов при воздействии холодных электронов $\{T_e = (1—10 \text{ эВ})\}$ на различные компоненты клетки очень велики, $\sigma_{\text{mix}} = (10^{-9}—10^{-11}) \text{ см}^2$ при минимальных значениях сечений [5]. При минимальном значении сечений $\sigma_{\text{mix}} = 10^{-11} \text{ см}^2$ снижение количества живых клеток в "e" раз достигается при прохождении $3 \cdot 10^{12} \text{ электрон} \cdot \text{см}^{-2}$.

Это соответствует плотности частиц $5 \cdot 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$ и достигается при прохождении тока $j = 1 \text{ мкА}$ в течение 0,5 с.

Эффективным поставщиком свободных электронов является плазма пучково-плазменного разряда в атмосфере. Свободные электроны проникают в глубину клетки и в теневые зоны посредством диффузии [6]. Гибель электронов в веществе является следствием нескольких механизмов: диссоциативного прилипания, сольватации и пр.

Расчет кинетики инактивации биослоя с учетом диффузии и гибели электронов, пересекающих границу раздела плазмы, — конденсированное

вещество, дает критическую глубину биослоя X_{cr} , меньше которой все клетки подавлены, а больше — практически все жизнеспособны:

$$X_{cr} = \frac{0,7\lambda \ln(\sigma_{\text{mix}} N)}{1/7\lambda_E + 1/\lambda_0}, \quad (1)$$

где N — число электронов, падающих на единичную площадку биослоя, электрон·см⁻²;

λ_E — длина пробега электронов в биослое до потери энергии, см;

λ_0 — то же, до захвата, см;

λ — то же, до упругих столкновений, см.

Для воды $\sigma_{\text{mix}} = 10^{-9} \text{ см}^2$, $N = 10^{13} \text{ электрон} \cdot \text{см}^{-2}$, при этом $X_{cr} = 6 \text{ мкм}$.

Для сухой биомассы составляющие формулы (1) неизвестны, поэтому величина X_{cr} должна определяться экспериментально.

Как видно из табл. 1 и 4, стерилизация бумажной поверхности и тонкого слоя сорбента достигается пучком с энергией 100—200 кэВ, следовательно $X_{cr} = 100—200 \text{ мкм}$.

Экспериментально установлено, что в диапазоне энергий $E = 0,3 \text{ МэВ}$ цена образования медленных электронов в воздушной среде составляет около $\Delta E < 30$. Поэтому в ходе ионизационных потерь на всем пути до торможения электрон с начальной энергией E рождает $m = E/\Delta E$ электронных пар, а доля радиационных потерь (на образование мягкого рентгеновского излучения, ультрафиолетового излучения и пр.) в водороде, углеороде, кислороде, алюминии менее 0,1; 0,3; 0,4; 1,0 % ионизационных потерь, соответственно [7].

Ионизационные потери быстрого электрона обусловлены разрывом энергии связи E_{com} электрона с молекулой и сообщением ему кинетической энергии порядка нескольких электронвольт ($1 \text{ кэВ} = 1,602 \cdot 10^9 \text{ эрг}$).

Приведенные данные позволяют вывести инженерную формулу для определения средней глубины пробега в веществе в диапазоне энергии (100—200) кэВ с точностью до 25 %:

$$\lambda_K = C_K E.$$

Значения величин λ_K для полиэтилена, оргстекла и воды совпадают с точностью до 25 % при $E = 100 \text{ кэВ}$ и дают величину пробега $\lambda_K \cong 1 \text{ мм}$, что

соответствует величине $C_K = 10^{-7}$ см/эВ. Принимая $C_K = C_{K\text{ bact}}$, получим число "холодных" электронов, рожденных в клетках бактерий в единице объема и в единицу времени, равное:

$$Q = J \frac{E}{\Delta E} \cdot \frac{1}{C_{K\text{ bact}} E}, \quad (2)$$

где J — плотность тока быстрых электронов, А·см⁻². Расчет показывает, что при $J = 10^{-6}$ А·см⁻² величина $Q = 1,8 \cdot 10^{18}$ электрон/с·см³. При этом плотность n_e электронной компоненты "холодных" электронов, подтвержденная экспериментально, равна

$$n_e = \frac{3 \cdot 10^5 j}{K_{\text{run}} n_0},$$

$K_{\text{run}} = 10^{-18}$ см³/с — коэффициент диссоциативного прилипания;

n_0 — концентрация нейтральных молекул в конденсированной фазе, молекул·см⁻².

Значение энергии первичных электронов не входит в формулу (2), поскольку энергия E определяет только глубину слоя "холодной" плазмы, определенной по соотношению (1).

Проведенный расчет [8—10] и эксперимент дают следующее соотношение для практического использования:

$$\tau > 0,8 \cdot 10^{-8} / j,$$

где τ — время, с.

Из этого соотношения вытекает, что стерилизация поверхностей объектов обеспечивается при плотности тока ускоренных электронов $j \geq 1$ мкА/см² в течение 0,001 с.

Л и т е р а т у р а

1. Аппаратура и методы плазменных исследований// Сб. работ/Под ред. В. Д. Русанова. — М.: Атомиздат, 1965. С. 353.
2. Найденов А. Я. Биологические индикаторы стерилизации//Технология чистоты. 2000. № 2. С. 25—28.
3. Неумывакин Л. В., Тарантул В. З., Зиновьев О. А., Широнин С. Н., Козин Р. В., Диковский А. В. Способ получения сорбента: Пат. 2125463 Россия; Заявл. 10.03.98; Опубли. 27.01.99; Бюл. № 3 422.
4. Методы микробиологического контроля лекарственных средств//Фармакопейка РФ. Т. XI. Вып. 2, изменения № 1, 2, 3.
5. "Полифан": Временная фармакопейная статья, ВФС 42-3030-98, 2—3, 1998.
6. Современные проблемы радиационной генетики//Сб. работ/Под ред. Д. К. Дубинина. — М.: Атомиздат. 1969. С. 29.
7. Зиновьев О. А., Баранчиков Е. И., Максимов Г. П. К вопросу распространения ускоренных электронов: Тез. V науч. конф. — Омск: Машпром, 1988.
8. Козлов В. Ф. Справочник по радиационной безопасности. — М.: Атомиздат, 1978. С. 350.
9. Зиновьев О. А., Скобкин В. С., Лобанов Н. С., Чугунов О. К., Пижов Г. Я., Найденов А. Я., Дубинина Т. П. Радиационная стерилизация почтовых отправок//Атомная энергия. 2006. Т. 100. Вып. 1. С. 31—36.
10. Зиновьев О. А., Найденов А. Я. Стерилизация бумажных поверхностей пучково-плазменным разрядом//Технология чистоты. 2002. № 1. С. 25—28.

Статья поступила в редакцию 25 июня 2007 г.

Development of a decontamination method using the integral action of plasma beam discharge on microorganisms' cells

O. A. Zinovyev

Russian Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

L. V. Neumyvakin

Institute of Molecular Genetics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Experimental data collected on the sterilization of surfaces and internal contents of different objects (envelopes, bags with powdered pharmacological preparations etc) with the use of plasma beam discharge (PBD) have been assessed. Both an installation for the production of PBD and decontamination effect requirements have been described. Preliminary theoretical substantiation of the PBD-using sterilization process has been offered. The authors suggest plasma beam discharge to be used in pharmaceutical industry and in the production of cosmetic substances as well as in anti-terrorist activities.

* * *