

геноспектральный анализ проведен при высоком вакууме, давлении 10^{-3} Па, с подпылением на поверхность пленок тонкого слоя золота. Зарегистрировано характеристическое излучение от четырех элементов: титана, кремния, золота и кислорода. При уменьшении ускоряющего напряжения электронов до 10 кВ (см. рис. 2, в) уменьшилась интенсивность K_{α} линии кремния и титана. Последнее связано с уменьшением ускоряющего напряжения электронов.

В подложке не зарегистрировано других химических элементов кроме кремния и кислорода. Так как система откачки объема вакуумной камеры содержит паромасляный диффузионный насос, то в спектре характеристического излучения пленки оксида титана на кварцевой подложке присутствуют следы углерода.

Заключение

Рентгеноспектральные исследования показали, что подложки и пленки, полученные методом магнетронного распыления, не содержат посторонних примесей. В состав пленок оксида титана входят атомы титана и кислорода и незначительная при-

месь атомов алюминия и углерода. Анализ топографии поверхности пленок оксида титана установил их однородность по составу и структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 04-02-9750200/4 и ИВФ РТ, проект № 8Г по теме "Разработка технологии плазменного нанесения неоднородных оптических покрытий многоцелевого назначения".

Литература

1. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. — М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. // ИФЖ. 2002. Т. 75. № 5. 170—173.
3. Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф., Лучкин Г. С. // ПФ. 2005. № 6. С. 88—93.
4. Галютдинов А. Р., Галютдинов Р. Т., Кашапов Н. Ф.: Матер. XIII научно-техническ. конф. с участием зарубежных специалистов "Вакуумная наука и техника". — М., 2006. С. 335—337.
5. Голдштейн Д., Ньюбери Д., Элин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.

Статья поступила в редакцию 3 марта 2007 г.

X-ray spectrum analysis of oxide titanium films obtained by magnetron sputtering

A. R. Galiaoutdinov, R. T. Galiaoutdinov, N. F. Kashapov
Academy "Kazan State Technological University", Kazan, Russia

Oxide titanium films were obtained by low temperature plasma. Surface morphology was analyzed and composite and structure of oxide titanium coatings was investigated by X-ray spectrum analysis on scanning electron microscope.

УДК 537.525.1

Влияние межэлектродного расстояния на накопление H_2O_2 в растворе под действием тлеющего разряда атмосферного давления

Л. А. Кузьмичева, Ю. В. Титова, А. И. Максимов
Институт химии растворов РАН, г. Иваново, Россия

М. Г. Дыдыкин

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

При исследовании накопления пероксида водорода в растворе инертного электролита под действием тлеющего разряда атмосферного давления выяснено, что выход H_2O_2

уменьшается с увеличением межэлектродного расстояния, что связано в свою очередь с возрастанием переноса пероксида водорода в газовую фазу под действием ионной бомбардировки поверхности раствора.

Электрические разряды, воздействующие на водные растворы электролитов, позволяют реализовать многие технологические процессы, такие как стерилизация растворов, материалов и предметов медицинского назначения [1], очистка воды от органических примесей [2], модификация поверхности полимерных материалов [3].

В данной работе рассматривается тлеющий разряд атмосферного давления (ТРАД) с электролитным катодом. Схема разряда представлена на рис. 1.

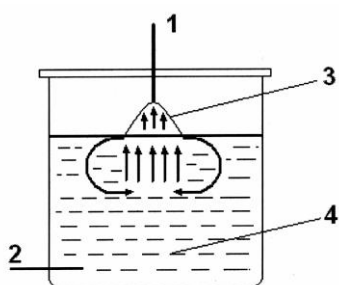
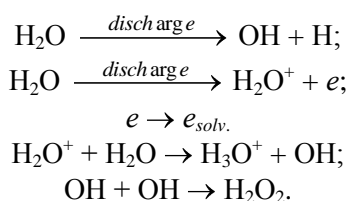


Рис. 1. Принципиальная схема тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным электродом:

1 — анод; 2 — катод; 3 — зона плазмы;
4 — раствор электролита

При горении ТРАД с электролитным катодом происходит ионная бомбардировка тонкого поверхностного слоя раствора, непосредственно контактирующего с зоной плазмы — катодного пятна. В результате такой активации в катодной области образуются первичные активные частицы — H , e , OH [4].



Димеризация гидроксил-радикалов приводит к генерации H_2O_2 . Эта же ионная бомбардировка вызывает перенос компонентов раствора из области катодного пятна в газовую фазу — аналог катодного распыления металлов. Характеристикой переноса компонентов раствора является коэффициент переноса — количество молекул воды, выбиваемых одним ионом, попадающим на поверхность раствора. В работе [5] показано, что растворенное вещество переносится в газовую фазу в соответствии с его мольной долей в растворе. При

этом имеются данные, свидетельствующие о том, что расстояние между анодом и поверхностью раствора влияет на эффективность химической активации раствора, что может быть связано с изменением выхода пероксида водорода [2].

Цель данной работы — исследование влияния геометрии плазменно-растворной системы на накопление пероксида водорода и перенос компонентов раствора в зону плазмы.

Методика эксперимента

Концентрация H_2O_2 определялась методом йодометрического титрования с молибдатом аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с иодид-ионом [6]. Рабочим раствором служил $0,01M Na_2SO_4$. Ток разряда составлял 10 и 20 мА, объем обрабатываемого раствора — 50, 250, 400 мл. Время обработки составляло до 60 мин. Во время плазменной обработки раствор принудительно не перемешивали. Расстояние от анода до поверхности раствора составляло 0,5–4 мм. Весовым методом исследовали массоперенос компонентов раствора из жидкой фазы в газовую под действием ионной бомбардировки. Схема установки представлена на рис. 2.

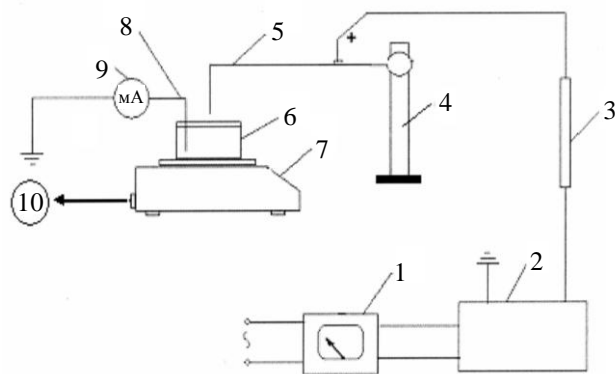


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изучения влияния межэлектродного расстояния на коэффициент переноса компонентов раствора в газовую фазу:

1 — автотрансформатор; 2 — источник питания;
3 — балластное сопротивление; 4 — штатив с микрометрическим винтом; 5 — анод; 6 — стеклянная ячейка с раствором электролита; 7 — электронные весы; 8 — катод; 9 — микроамперметр; 10 — компьютер

Коэффициент переноса определялся как отношение измеряемого потока компонентов раствора в газовую фазу к потоку ионов, попадающих на поверхность раствора.

Результаты и их обсуждение

Исследования показывают, что расстояние анод — поверхность раствора влияет на кинетику накопления H_2O_2 . Пример кинетической зависимости накопления пероксида водорода от межэлектродного расстояния для объема обрабатываемого раствора 400 мл представлен на рис. 3. Аналогичные зависимости получены для объемов раствора 250 и 50 мл и токов разряда 10, 20 мА.

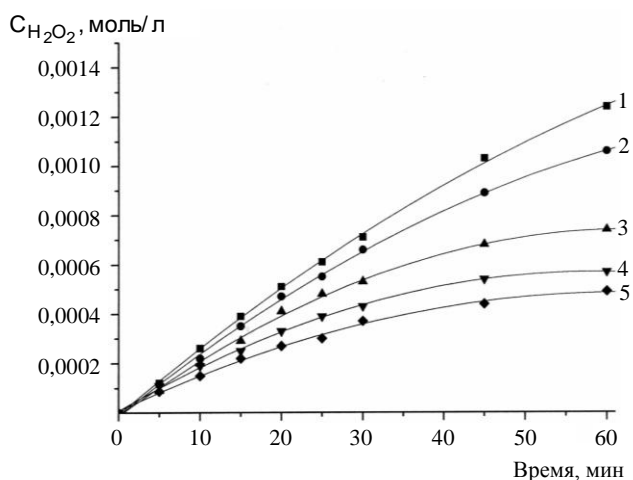


Рис. 3. Влияние межэлектродного расстояния на кинетику накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления.

Межэлектродное расстояние: 1 — 0,5 мм; 2 — 1 мм; 3 — 2 мм; 4 — 3 мм; 5 — 4 мм. Условия эксперимента: 0,01 М Na_2SO_4 , ток 20 мА, объем раствора 400 мл

Согласно результатам экспериментов, начальный выход пероксида водорода уменьшается с ростом межэлектродного расстояния. При межэлектродном расстоянии 0,5 мм начальный выход H_2O_2 составляет 1,8 моль/Ф и при 4 мм — 1,0 моль/Ф для объема раствора 400 мл и тока 20 мА. Для всех межэлектродных расстояний были рассчитаны начальные скорости генерации H_2O_2 (рис. 4). Аналогичные данные получены для объемов обрабатываемого раствора 250, 50 мл и токов разряда 10, 20 мА.

Как можно видеть из рис. 3, с увеличением межэлектродного расстояния выход H_2O_2 уменьшается. В работе [2] для ТРАД в проточной системе показано, что с увеличением расстояния анод—поверхность раствора увеличивается площадь катодного пятна и выход пероксида водорода возрастает. В нашем случае (стационарная система без принудительного перемешивания) причину уменьшения выхода пероксида водорода с ростом расстояния анод—поверхность раствора мы видим в возрастании переноса H_2O_2 в газовую фазу под действием ионной бомбардировки, что подтверждают наши расчеты, приведенные ниже.

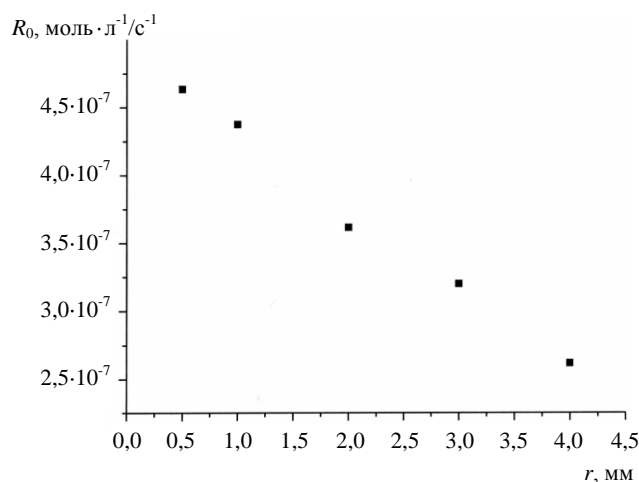


Рис. 4. Влияние межэлектродного расстояния на скорость накопления пероксида водорода (0,01 М Na_2SO_4 , 400 мл, 20 мА)

Весовым методом были получены значения коэффициентов переноса (ток 10 мА и объем раствора 50 мл), полученные данные представлены на рис. 5.

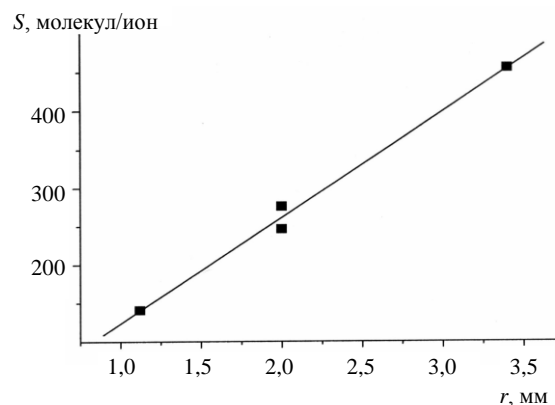


Рис. 5. Зависимость коэффициента переноса компонентов раствора от длины разрядного промежутка (0,01 М Na_2SO_4 , 50 мл, 10 мА)

Авторами статьи была предложена кинетическая модель окислительно-восстановительных процессов, протекающих в растворе под действием ТРАД [7], где OH и H_2O_2 являются основными окисляющими агентами. Расчеты проводились для следующих условий эксперимента: объем рабочего раствора инертного электролита 50 мл, ток разряда 10 мА. Поскольку в данном случае мы имеем дело с инертным электролитом, балансы OH и H_2O_2 могут быть представлены в следующем виде. Баланс гидроксил-радикалов включает в себя образование OH в области катодного пятна под действием ионной бомбардировки и расходование OH в процессах димеризации с образованием H_2O_2 и рекомбинации с атомарным водородом, а также перенос OH в газовую фазу под действием ТРАД:

$$\frac{Sn}{N_a V} = k_1[\text{OH}\cdot]^2 + k_2[\text{OH}\cdot][\text{H}\cdot] + \frac{Ss}{N_{\text{H}_2\text{O}} V N_a} [\text{OH}\cdot],$$

где S — поток ионов из зоны плазмы, для тока 10 мА составляет $6,25 \cdot 10^{16}$ ион/с;

s — коэффициент переноса компонентов раствора, для молекул воды варьируется от 100 до 500 молекул/ион в зависимости от межэлектродного расстояния;

$N_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация молекул воды в растворе, 55,5 моль/л;

V — объем катодной области, $3 \cdot 10^{-10}$ л;

N_a — число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль;

k_1 — константа скорости взаимодействия ОН-радикалов, $8 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [4];

k_2 — константа скорости рекомбинации ОН-радикалов с атомарным водородом, $2,2 \cdot 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [4];

в квадратных скобках указаны концентрации соответствующих частиц, моль/л.

Баланс пероксида водорода включает его образование по реакции димеризации ОН-радикалов, а также перенос в газовую фазу под действием ионной бомбардировки, и накопление H_2O_2 в растворе, рассчитанное из экспериментальных данных.

$$k_1[\text{OH}\cdot]^2 V = \frac{Ss}{N_{\text{H}_2\text{O}} N_a} [\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{R_0}{C_\infty} [\text{H}_2\text{O}_2],$$

где R_0 — начальная скорость генерации H_2O_2 , полученная из экспериментальных данных, $1,24 \cdot 10^{-7}$ моль/с;

C_∞ — предельная концентрация H_2O_2 , $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На основе представленных балансов были рассчитаны доли ОН-радикалов и пероксида водорода, переносимых из раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки для коэффициентов переноса 100 и 500 молекул/ион, соответствующих минимальному и максимальному межэлектродным расстояниям. Результаты расчетов представлены в таблице.

Расчеты, проведенные для таких условий, показывают, что доля переносимого в газовую фазу под действием ионной бомбардировки пероксида водорода значительно превышает аналогичный показатель для ОН-радикалов. Таким образом, процесс переноса компонентов раствора в газовую фазу под действием ионной бомбардировки оказывает влияние на физические свойства газоразрядной системы. Этот процесс необходимо учитывать в анализе любых химических реакций, инициируемых тлеющим разрядом атмосферного давления с электролитным электродом.

Доли ОН-радикалов и пероксида водорода, переносимых под действием ионной бомбардировки в газовую фазу

Коэффициент переноса s , молекул/ион	Доля ОН-радикалов, переносимых в газовую фазу, %	Доля H_2O_2 , переносимых в газовую фазу, %
100 (r_{\min})	$7,55 \cdot 10^{-3}$	0,75
500 (r_{\max})	$3,78 \cdot 10^{-2}$	3,6

Л и т е р а т у р а

1. *Стройкова И. К., Максимов А. И.* // Электронная обработка материалов. 2002. № 6. С. 43.
2. *Иванников А. А., Лелевкин В. М., Токарев А. В., Юданов В. А.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 2. С. 148.
3. *Титов В. А., Шикова Т. Г., Максимов А. И., Титова Ю. В.* // Электронная обработка материалов. 2004. № 3 (227). С. 22.
4. *Пикаев А. К., Кабакчи С. А., Макаров И. Е.* Высоко-температурный радиолит воды и водных растворов. — М.: Энергоатомиздат, 1988.

5. *Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И.* Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. — М.: Наука, 2004.

6. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. — М.: Мир, 1979. Т. 1.

7. *Кузьмичева Л. А., Максимов А. И., Титова Ю. В.* // Фундаментальные проблемы новых технологий в третьем тысячелетии: Матер. 3-й Всерос. конф. молодых ученых. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006.

Статья поступила в редакцию 29 августа 2007 г.

Influence of interelectrode distance at the accumulation of H_2O_2 in solution under the action of glow discharge of atmospheric pressure

L. A. Kuzmicheva, J. V. Titova, A. I. Maximov
Institute of solutions chemistry RAS, Ivanovo, Russia

M. G. Dydykin

Ivanovo state university of chemistry and technology, Ivanovo, Russia

In the presente work the accumulation of hydrogen peroxide inert electrolyte solution under the action of glow discharge of atmospheric pressure was under study. It was shown, that H_2O_2 yeild decreased with the increase of interelectrode distance due to the growth of hydrogen peroxide transfer into gas phase under the action of ion bombardment of solution surphase.

УДК 537:533

Феноменологическая модель описания распространения электронного пучка в плотной газовой среде

A. A. Бармин, P. H. Ризаханов

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Исследовательский центр им. М. В. Келдыша", Москва, Россия

Приведена феноменологическая теория распространения электронного пучка в плотной газовой среде, основанная на следующих теоретических и экспериментальных фактах: изменение плотности тока тонкого пучка на оси подчиняется закону Ленарда, изменение полного тока происходит практически линейно, а в поперечном направлении плотность тока пучка в газе распределена в соответствии с формулой Гаусса. Представлена оценка точности созданной модели. Рассмотрены варианты ее возможного использования.

Вывод потока электронов в плотную газовую среду (в том числе и в воздушную атмосферу) существенно расширяет технологические возможности применения электронных пучков. Вневакуумная реализация таких процессов как поверхностное упрочнение, сварка, резка металлов существенно повышает их производительность в сравнении с вакуумным исполнением. Открываются новые возможности применения концентрированных потоков энергии подобного рода в решении задач плазмохимии, очистки дымовых газов от токсичных примесей и т. п., поскольку при прохождении электронов через плотную газовую среду образуется электронно-пучковая плазма, характеризующаяся наличием трех основных компонентов — первичных электронов с характерной энергией в десятки килоэлектронвольт, медленных тепловых электронов и тепловых ионов. Ниже основное внимание уделено исследованию характеристик потока первичных электронов.

Наряду с развитием методов математического моделирования распространения электронов в среде и расчета характеристик пучка и генерируемого плазменного образования необходимо созда-

ние феноменологической модели данного явления, отражающей основные физические закономерности и позволяющей с достаточной точностью аналитически описывать пространственное распределение плотности тока пучка.

Подобная модель распространения электронного пучка в плотной газовой среде рассмотрена в настоящей работе. Сначала анализируются основополагающие зависимости, базирующиеся на теоретических и экспериментальных фактах; затем построенная модель верифицируется с использованием результатов моделирования методом Монте-Карло распространения электронов в веществе, что позволяет оценить точность полученного приближения, а также рассматриваются возможные варианты использования полученной модели.

Базовые зависимости

В основу феноменологической модели положены следующие основные параметры потока первичных электронов: характер изменения плотности тока тонкого пучка вдоль оси симметрии; закон деградации полного тока пучка по мере уда-