

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук»

на правах рукописи

Заклецкий Захар Александрович

**Влияние плазмы на взаимодействие микроволнового излучения с
порошковыми засыпками металлических и диэлектрических микрочастиц**

Специальность: 1.3.9 Физика плазмы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Гусейн-заде Намик Гусейнага оглы

Москва - 2024

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	11
Глава 2. Микроволновый разряд на металлодиэлектрической мишени	30
Глава 3. Микроволновый разряд в порошках металлических и диэлектрических частиц	49
Глава 4. Влияние поглощения микроволнового излучения большой мощности на микроволновый пробой в порошках металлических и диэлектрических частиц ..	64
Заключение	82
Список литературы:	83

Введение

В данной диссертационной работе проведено исследование влияния плазмы на взаимодействие микроволнового излучения гигагерцового диапазона с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических микрочастиц, с характерным размером от микрона до миллиметра. В рассмотренных в диссертационной работе экспериментах при взаимодействии микроволнового излучения с такими порошками происходит инициирование микроволнового разряда, который начинает взаимодействовать как с излучением, так и с частицами и газовой атмосферой. Похожие проблемы возникают, например, при осаждении алмазных и алмазоподобных пленок из газовой фазы микроволнового разряда, поддерживаемого электромагнитными пучками гигагерцового диапазона, или при синтезе наночастиц из газоплазменного микроволнового факела.

Это взаимодействие с плазмой является важной частью задачи плазмохимии в микроволновых разрядах при давлении в газовой среде более 10^{-2} Торр. Одной из разновидностей таких разрядов является подпороговый микроволновый разряд, который распространяется в свободном пространстве в электромагнитном поле с допробойной величиной электрической напряжённости. В этом случае микроволновые разряды являются сильно пространственно-неоднородными и состоят из двух областей. Одна из них, представляет собой – контрагированные нити, связанные с образованием ионизационно-перегретых неустойчивостей, а вторая – диффузионный ореол вокруг них. Параметры плазмы в области контрагированных нитей близки к параметрам квазиравновесной плазмы, в которой газовая температура имеет значения более 5000 К. Такая плазма обычно характерна для дуговых разрядов, однако в отличие от дугового разряда микроволнового разряда является то, что он поддерживается в свободном пространстве и это позволяет избежать эрозии электродов и их воздействия на продукты химических реакций. Пространственная неоднородность разрядов также позволяет диссоциировать большой класс химических газообразных соединений и при диффузии активных частиц в холодные области разряда, замедляет скорость обратных реакций, что обеспечивает стабилизацию продуктов плазмохимического синтеза.

Микроволновый разряд распространяется в противоположном направлении от волнового вектора микроволнового излучения с зависящей от мощности излучения скоростью. В случае наличия на пути распространения разряда диэлектрических препятствий с линейными размерами больше диаметра микроволнового пучка, разряд некоторое время (нескольких миллисекунд) поддерживается вблизи ее поверхности. Хотя этот вопрос еще недостаточно изучен, однако можно предположить, что схожая ситуация возникает при разряде, возникающим при облучении микроволновым излучением порошковых засыпок металлических

и диэлектрических частиц, который и является предметом исследования данной диссертационной работы.

Развитие микроволнового разряда в порошковых засыпках состоит из стадии инициирования, поддержания и релаксации, каждая из которых определяется собственными физико-химическими процессами, что существенно усложняет исследование. Также стоит отметить, что инициирование микроволнового разряда возможно как в плотноупакованных засыпках, так и в свободных засыпках, когда происходит подъём отдельных частиц порошковой засыпки в газовый объём.

Однако несмотря на высокую сложность задачи микроволновый разряд в порошках позволяет исследовать ряд интересных в промышленности направлений, связанных с порошковыми технологиями, например, такими как синтез сложных металлодиэлектрических частиц, типа металлические наночастицы, внедрённые в поверхности микроразмерных керамических (оксидных, нитридных и оксонитридных) частиц-носителей. Данные частицы вызывают высокий интерес в каталитической промышленности, например, полученные таким образом Pt/Pd гетерогенные катализаторы на оксидном носителе Al_2O_3 показали их высокую каталитическую активность в реакциях дегидрирования метилциклогексана, являющегося жидким носителем водорода. Взаимодействие микроволнового излучения гигагерцового диапазона с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических микрочастиц позволяет получить также и катализаторы на основе Ni, Cu, Ag и других металлов на керамических носителях, применяемые во многих технологических химических процессах. Стоит отметить, что рассматриваемый метод получения микроразмерных порошковых катализаторов является уникальным не только в России, но и в мире. По сравнению с химическими методами получения частиц катализаторов, микроволновый разряд, инициированный в воздушной среде, является экологически чистым методом, который не требует использования дорогостоящих прекурсоров.

Другим направлением применения разряда в порошках является инициирование синтеза химических соединений заданного состава и структуры в процессе твёрдопламенного горения (ТПГ) известного как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Использование микроволнового разряда в качестве уникального метода поджига, в отличие от традиционных методов контактного поджига, позволяет инициировать разряд не только на поверхности смесей, но и в ее объёме. Возможность такого варианта поджига в атмосфере воздуха для плотноупакованных засыпках термитных смесей ($Al-Fe_2O_3$) была недавно продемонстрировано в наших пионерских экспериментах в отделе физики плазмы в ИОФРАН.

Еще одним важным направлением является использование микроволнового разряда для поджига металлических частиц в окислительной среде. Подобные работы могут представлять

интерес как для синтеза частиц, вида шпинелей и более сложных оксидных керамик, так и исследования процессов горения частиц в пылевых облаках.

Для технологических применений разряда, возникающего при взаимодействии микроволнового излучения гигагерцового диапазона с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических микрочастиц, необходимо понимать роль влияния плазмы на физику проходящих процессов. Необходимо также знать характеристики разряда (плазмы), и знать например, влияние толщины и формы порошкового слоя, увеличения напряжённости электрического поля в микроволновом пучке на процессы взаимодействия микроволнового излучения с порошковыми засыпками. Без фундаментальных научных знаний о физико-химических процессах, происходящих при взаимодействии микроволнового излучения с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических частиц невозможно использование его для народного хозяйства.

Цель работы — исследование инициирования и развития микроволнового разряда, возникающего при взаимодействии микроволнового излучения большой мощности (100-400 кВт) гигагерцового диапазона с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических микрочастиц, а также его влияния на происходящие физико-химические процессы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Исследование процесса взаимодействия импульсного микроволнового излучения с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических частиц в воздушной атмосфере при нормальных условиях.
- Исследование условий, влияющих на инициирование микроволнового разряда на поверхности металлодиэлектрических мишеней и порошковых засыпок металлических и диэлектрических частиц, при воздействии на них импульсным миллиметровым излучением гиротрона.
- Определение параметров, влияющих на реакции синтеза, возникающих при взаимодействии микроволнового излучения с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических частиц.

Научная новизна

1. Впервые экспериментально продемонстрирован процесс инициирования и распространения микроволнового разряда на поверхности металлодиэлектрических мишеней

2. Впервые определено значение колебательной и вращательной температуры газовых компонент и электронная плотность микроволнового разряда гигагерцового диапазона инициированного на поверхности металлодиэлектрической мишени

3. Экспериментально показано, что при иницировании и поддержании микроволнового разряда происходит испарение металлической фазы серебра с поверхности металлодиэлектрической мишени

4. С помощью решения Ми для двухслойных сферических частиц оценён вклад микроволнового нагрева на иницирование микроволнового разряда.

5. Получена зависимость температуры поверхности микронных частиц в порошковой засыпке о времени при иницировании микроволнового разряда и его поддержании на протяжении 6 мс с помощью микроволнового излучения интенсивностью 10 кВт/см^2 в воздушной атмосфере.

6. Впервые с помощью методов оптической и электронной микроскопии после экспериментальной серии по иницированию микроволнового разряда в порошковых засыпках в воздушной среде показано наличие продуктов сгорания микрочастиц алюминия.

Положения, выносимые на защиту

1. В сфокусированном микроволновом пучке импульсного (2-8 мс) излучения интенсивностью 10 кВт/см^2 происходит иницирование и поддержание плазмы разряда на поверхности металлодиэлектрической мишени, содержащей серебряные включения субмикронного размера в воздушной атмосфере.

2. На образование плазмы микроволнового разряда в порошковых засыпках не влияет импульсный (2-8 мс) микроволновый нагрев с интенсивностью до 20 кВт/см^2 металлических и диэлектрических микрочастиц.

3. При взаимодействии импульсного (2-8 мс) микроволнового излучения с интенсивностью 10 кВт/см^2 с порошковыми засыпками микрочастиц алюминия (металл) и оксида алюминия (диэлектрик) в воздушной атмосфере происходит образование плазмы микроволнового разряда, приводящей к активации химических реакций горения микрочастиц алюминия.

Соответствие результатов исследования паспорту специальности:

Решённые в данной диссертационной работе задачи и полученные результаты соответствуют областям исследования научной специальности ВАК 1.3.9 – «физика плазмы», а именно пункты 4 и 10 паспорта специальности.

Практическая значимость работы

Представленные в диссертационной работе результаты направлены на разработку и создание новых методов обработки поверхности твёрдых тел, получения сложных металлодиэлектрических частиц связанных с физико-химическими процессами взаимодействия микроволнового излучения гигагерцового диапазона и иницированного с помощью данного излучения подпорогового микроволнового разряда. Полученные результаты имеют

возможность быть использованы для разработки технологического процесса, направленного на замещение текущих химическими методов требующих дорогостоящих и токсичных прекурсоров на физические методы, использующие только электроэнергию. Также в получении результатов важную роль играет развитие электроники высоких мощностей, а именно создание возможностей для использования таких экспериментальных установок на базе гиротронов, которые в будущем могут занять важное место во многих технологических процессах синтеза микро и наночастиц.

Личный вклад автора

Для всех глав все представленные результаты диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном участии в выполнении эксперимента. Автором лично были предложены и реализованы все экспериментальные и теоретические работы, а также полностью обработаны все экспериментальные данные со всех доступных диагностик. Интерпретация результатов осуществлялась автором лично.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК, также входящих в международные базы данных Web of Science и Scopus. Результаты работы докладывались на семи всероссийских и международных конференциях, а также на научных семинарах ИОФ РАН, Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и др.

Объем и структуры диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 87 страниц, включая 49 рисунков, 5 таблиц и 42 формулы. Список литературы включает в себя 65 наименований.

Содержание работы

Во введении диссертации приводится актуальность и новизна проведенных исследований, основные цели и задачи, которые были выполнены, личный вклад автора. В первой главе приводится обзор литературы по задачам взаимодействия микроволновых подпороговых разрядов с различными объектами в первую очередь с твёрдыми телами в газовой среде и вакууме. Особое внимание уделено работам, которые проводились в ИОФ РАН в отделе физики плазмы за последние 40 лет, связанными с задачами микроволновых разрядов.

Во второй главе приводится исследование микроволнового разряда инициированного с помощью микроволнового излучения гиротрона на длине волны 4 мм вблизи поверхности диэлектрической подложки в поверхностный слой которой внедрены металлические частицы серебра субмикронного и микронного размера. Определены параметры плазмы данного разряда с помощью методов оптической эмиссионной спектроскопии и высокоскоростной видеосъемки.

В третьей главе приведены результаты исследования микроволнового разряда в порошковых смесях микрочастиц алюминия (металл) и оксида алюминия (диэлектрик) при интенсивности генерируемого излучения 10 кВт/см^2 в воздушной среде при нормальных условиях. С помощью методов оптической эмиссионной спектроскопии и высокоскоростной видеосъемки было экспериментально доказано воспламенение микрочастиц алюминия.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального и теоретического исследования поглощения микроволнового излучения на металлических и диэлектрических частицах для определения дополнительных факторов облегчения микроволнового пробоя в газовой среде.

В заключении приведены основные результаты работы.

Статьи в журналах

[A1] З.А. Заклецкий, Д.В. Малахов, Параметры поверхностного микроволнового разряда инициируемого при прохождении СВЧ-импульса гиротрона через кварцевую пластину с внедрёнными частицами металла// Физика плазмы.— 2023.— Т. 49, № 10.— СС 1024-1033. DOI: 10.31857/S0367292123600541

[A2] Z.A. Zakletskii, N.N. Skvortsova, V.D. Stepakhin, D.V. Malakhov, Investigation of the Process of Absorption of Microwave Radiation Generated by a Powerful Gyrotron in Powder Mixtures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ // Journal of Physics: Conference Series.—2021.— 2055.— 012013. DOI: 10.1088/1742-6596/2055/1/012013 .

[A3] З.А. Заклецкий , Андреев С.Е., Соколов А.С., Исследование поглощения импульсного микроволнового излучения гиротрона в смеси порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ // Известия Вузов: Радиофизика.— 2023.— т. 66, № 7-8.— сс. 664-673. DOI: 10.52452/00213462_2023_66_07_664

[A4] З.А. Заклецкий, Н.Г. Гусейн-Заде , Д.В. Малахов, Л.В. Бадьянова, Е.В. Воронова, В.Д. Степахин, Горение частиц как основной механизм релаксации плазмохимической реакции на воздухе при взаимодействии гиротронного излучения со смесью порошков металл-диэлектрик//ЖТФ.—2023. — вып. 9.—1279. DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56214.127-23 ; <https://journals.ioffe.ru/articles/56214>

Тезисы докладов конференций

[A5] З.А. Заклецкий, Д.В. Малахов, Н.Н. Скворцова, Методика определения коэффициента поглощения СВЧ-излучения гиротрона в смеси порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ //XII конференция «Современные методы диагностики плазмы и их применение», Институт Лазерных и плазменных технологий НИЯУ МИФИ (16-18 декабря 2020).— Сборник тезисов докладов: Москва, НИЯУ МИФИ.— 2020.— с 84. http://plasma.mephi.ru/ru/uploads/files/conferences/SSD_2020.pdf

[A6] Заклецкий З.А., Гусейн-Заде Н.Г., Скворцова Н.Н., Шишилов О.Н., Ахмадулина Н.С., Борзосекон В.Д., Кончекон Е.М., Колик Л.В., Соколов А.С., Козак А.К., Петров А.Е., Малахов Д.В., Летунов А.А., Степахин В.Д. Исследование плазмохимического синтеза микро и наночастиц при взаимодействии мощного гиротронного импульса со смесями порошков Al_2O_3/Pd //IX Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. (13 – 17 сентября 2021 г., Иваново, Россия): сборник трудов/ Иван. гос. хим.-технол. ун-т. — Иваново.— 2021. – с. 48. <https://conf.isuct.ru/istarc/proceedings> .

[A7] Заклецкий З.А., Малахов Д.В., Скворцова Н.Н., Борзосекон В.Д., Степахин В.Д., Гусейн-заде Н.Г., Исследование коэффициента поглощения СВЧ-импульса излучения гиротрона в смесях порошков Al_2O_3/Pt //XLIX Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, 14–18 марта 2022, ICRAF-2022: Сб. тезисов, Москва.— 2022.— с. 194. DOI: 10.34854/ICRAF.2022.49.1.154. http://www.fpl.gpi.ru/Zvenigorod/XLIX/Sbornik_ICRAF-2022.pdf

[A8] Z.A.Zakletskii, D.V.Malakhov, Experimental investigation of the process of discharge during the interaction of microwave radiation with a metal-dielectric powder mixture//18th International Workshop “Complex Systems of Charged Particles and Their Interactions with Electromagnetic Radiation”, Moscow, Russia, April 11–15, 2022. — Book of abstracts 18th International Workshop “Complex Systems of Charged Particles and Their Interactions with Electromagnetic Radiation”: Moscow.— 2022.— p. 65. eLIBRARY ID: 48217716. <https://cloud.mail.ru/public/PG1J/YBkwRLD2J>

[A9] Z.A.Zakletskii, N.G. Gusein-Zade, D.V. Malakhov, L.V. Badyanova, E.V. Voronova, V.D. Stepakhin, Impact of Air Atmosphere on the Conditions for the Synthesis of Ceramic Materials in the Interaction of a Microwave Pulse of a Gyrotron with a Mixture of Al_2O_3 /Al Powders// The 5-th International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications (TERA-2023) 27 February — 2 March 2023, Moscow, Russia.— Сб. тезисов: Москва.— 2023.— стр. 9. <https://tera2023.mephi.ru/ru/publications/abstracts/>

[A10] Заклецкий З.А. Малахов Д.В., Гусейн-заде Н.Г., Воронова Е.В., Бадьянова Л.В., Степахин В.Д., Инициация плазменного разряда с поверхности кварцевой пластины при прохождении СВЧ-импульса гиротрона (75 ГГц, 400 КВт, 8 МС)// L Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу ICRAF-2023 20 – 24 марта 2023 г. г. Звенигород: Москва.—2023.— стр. 261. <http://www.fpl.gpi.ru/Zvenigorod/L/Sbornik-2023.pdf>

[A11] Заклецкий З.А., Малахов Д.В., Микроволновый пробой металлических микронных частиц// Актуальные проблемы и перспективы развития радиотехнических и инфокоммуникационных систем" ("Радиоинфоком-2023"): Сборник научных статей по

материалам VII Международной научно-практической конференции.— Москва.— 2023.—
С. 165-166. ISBN 978-5-7339-1523-4. <https://forum.mirea.ru/2023.pdf>

Глава 1. Обзор литературы

В настоящей диссертации представлено обсуждение и решение нескольких интересных задач, связанных с проблемой взаимодействия импульсных микроволновых пучков с различными средами (металлодиэлектрическими мишенями, порошковыми засыпками вида металл/диэлектрик).

В первой части обзора будут приведены общие сведения из приложений микроволновых разрядов, во второй части будет подробно описан путь развития порошковой тематики, инициирование химических реакций при облучении порошковых смесей микроволновым излучением.

Глава 1.1 Микроволновый разряд поддерживаемый излучением большой мощности

С появлением мощных СВЧ-приборов (обладающих мощностью генерации микроволнового излучения более 100 кВт) начались работы по приложению их излучения. В конце 70х годов прошлого столетия публикуются одни из первых работ [1-3] посвящённых исследованию подпорогового микроволнового разряда (МПР) и его приложению. МПР называется вид разряда распространяющийся в поле электромагнитной волны, напряжённость поля которой не превышает критического значения для пробоя соответствующей газовой среды. Данные работы были продолжением более обширного исследования связанного с оптическим пробоем газовых сред, инициируемого короткими лазерными импульсами. С этим направлением можно ознакомиться в книге Ю.П. Райзера [4]. Предполагалось, что образующийся при оптическом пробое плазменном слое будут также эффективно поглощаться микроволны, тем самым можно будет создать новый класс беспроводных преобразователей энергии микроволнового излучения в электрическую, тепловую и механическую энергию. В дальнейшем такой метод преобразования получил название факельного, и в общем относился как к разрядам в лазерном, так и микроволновом излучении.

Все эксперименты описанные ниже проводились в высоком вакууме при остаточном давлении от 10^{-2} до 10^{-5} Торр, для того, чтобы иметь условия близкие к космическому пространству, так как предполагалось использовать данные разряды для беспроводной передачи энергии в космосе.

Длительность СВЧ-импульса составляла порядка 60 мкс при энергии 10 Дж и длине волны порядка сантиметра, что в сумме давало интенсивность не превышающую 3 кВт/см². Частота следования СВЧ-импульсов могла достигать 100 Гц. Для создания затравочного облака электронов и вещества на поверхность мишени воздействовали импульсным лазером (рис.1). Первая фотография оптического разряда, который в дальнейшем распространялся в микроволновом излучении была представлена в статье [5], наиболее яркому пятну

соответствует лазерный пробой, а запутанному нитевидному следу, распространяющийся МПР. Можно заметить, что МПР состоит из двух характерных областей первая это запутанные в пространстве контрагированные яркие нити, а вторая слабо светящийся ореол вокруг них. В данном случае МПР распространялся в парах испарённого вещества мишени-инициатора.

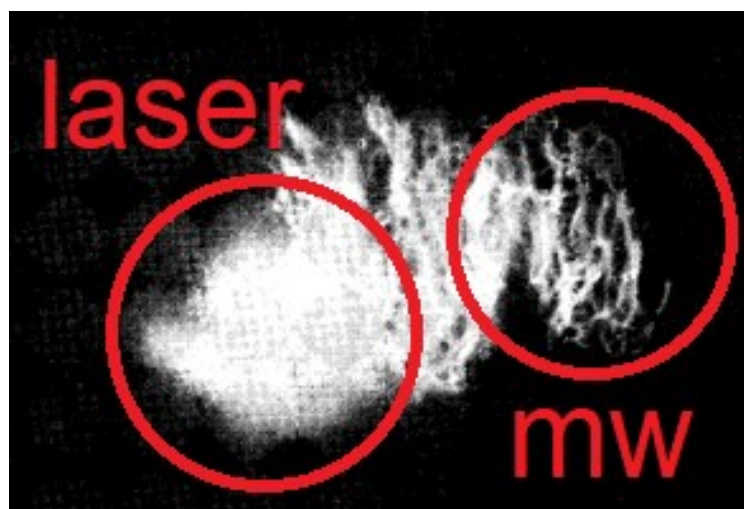


Рисунок 1 - Одна из первых фотографий микроволнового подпорогового разряда

Основным преимуществом данного метода поджига разряда являлась его высокая пространственная локализация, которая в будущем позволила инициировать пробой вблизи поверхности мишени. В этом случае интенсивность лазера также имела допробойное значение, в качестве мишени использовали диэлектрический диск с металлическими включениями. В такой конфигурации эксперимента уже можно было рассматривать МПР в качестве преобразователя энергии, поскольку разряд был сосредоточен вблизи рабочей поверхности.

Первые эксперименты были направлены на преобразование энергии СВЧ-импульса в энергию тока [2]. Для этого в мишень-инициатор устанавливался металлический стержень заземлённый через нагрузочное сопротивление с которого с помощью осциллографа регистрировался скачок напряжения. При малых нагрузочных сопротивлениях (1 Ом) был получен ток около 220 А, который уменьшался с уменьшением интенсивности СВЧ-пучка. КПД преобразования оценивалось в 10 %, что для пучка с мощностью 300 Вт позволяло запитать 30 Вт осветительную лампу при периодическом облучении мишени с частотой 30 Гц. При лазерном облучении мишени КПД преобразования находился на уровне 0.1-0.01 %.

Далее были предприняты попытки преобразования микроволновой энергии в механическую энергию. Экспериментальные схемы представляли простейшие механизмы: турбину (рис. 2а), вибратор (рис.2б) и поршень (рис.2в). Рабочая поверхность которых представляла собой металлодиэлектрический инициатор. При возбуждении МПР нагретое вещество мишени начинало расширяться во всех направлениях, что и придавало некоторый импульс для движения механизмов.

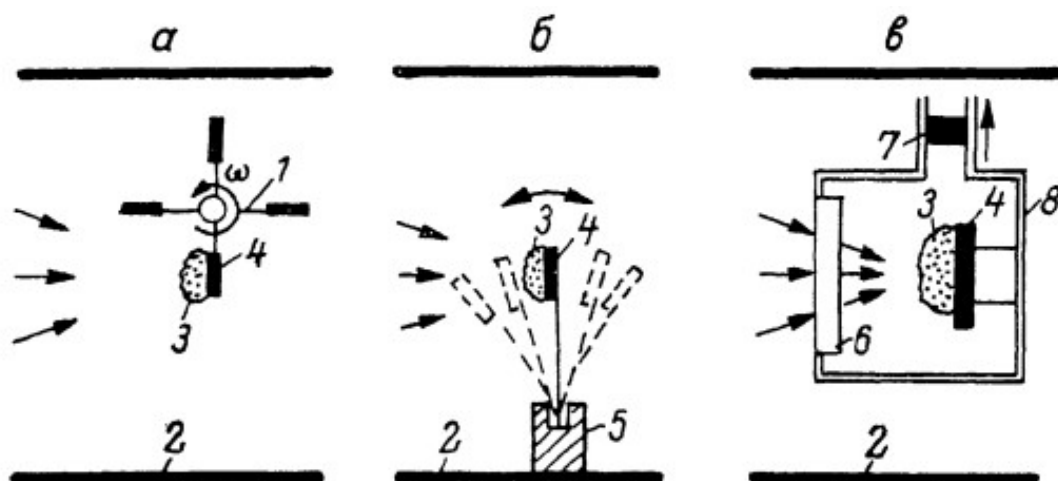


Рисунок 2 - Схема эксперимента по преобразованию энергии свч импульса в механическую
 а) турбина, б) вибратор, в) поршень

В результате было получено КПД преобразования энергии порядка 1%, а также предложен метод определения мощности СВЧ-импульса по совершенной механической работе.

В том же году была опубликована работа [5] являющаяся продолжением идеи создания преобразователя микроволновой энергии в механическую. Теперь предлагалась использовать среду с высоким коэффициентом поглощения СВЧ-энергии, которая будет преобразовывать тепловую энергию в механическую. Так появилась установка по испарению воды микроволновым импульсом и вращению парами воды турбины. Эффективность такого преобразования была существенно выше с КПД порядка 10 %.

Еще одну важную работу с низким газовым давлением среды связанной с иницированием ВЭЭ [6-7] (взрывной электронной эмиссии) и дуговой эрозии внесённых в область МПР латунных микро и наночастиц из пластин и электродов. Схема установки представлена на рисунке 3. Перед инициатором также устанавливался электрод, который через балластное сопротивление заземлялся на корпус вакуумной камеры. При разряде в цепи электрод-камера при омной нагрузке регистрировался ток в несколько сотен ампер, который значительно превышал ионный ток насыщения в плазме при параметрах соответствующих контрагиронным плазменным нитям $T_e = 100$ эВ, $n_e = 10^{13}$ см⁻³. Также было показано, что при данных параметров плазмы достаточно для того, чтобы в приэлектродном слое создать достаточную напряжённость электрического поля, чтобы разогреть острия на поверхности электрода током автоэлектронной эмиссии, который в дальнейшем перейдёт в ток взрывной электронной эмиссии. Также подтверждением процессов ВЭЭ на поверхности электродов служат увеличенные изображения поверхности электродов на которых наблюдаются характерные хаотично расположенные микрометровые кратеры.

Следующим шагом стало исследование МПР при высоких газовых давлениях и их приложение [8-10], такие работы были начаты в 1979 году и уже тогда было предложено первое применение таких разрядов для создания ракетного двигателя для выведения спутников на орбиту. Однако для доведения этой идеи до эксперимента необходимо было также решить ряд технических задач. Для этого необходимо было создания альтернативных методов инициирования МПР. Так как все работы проводились в импульсных режимах генерации излучения, а для достижения постоянной скорости движения ракеты необходимо было с высокой частотой посылать СВЧ-импульсы, которым должны были предшествовать лазерные импульсы. Тем более в отличие от вакуумных условий, ракета на начальных этапах стартует с атмосферного давления, а значит задачи испарения материала мишени с помощью лазера отсутствует. Вместо неё возникла задача создания начальной ионизации газа при атмосферном давлении для облегчения микроволнового пробоя.

Для решения этой задачи в 1984 году было предложено на пути распространения СВЧ-пучка размещать искровой разрядник, работающий в периодическом режиме (рисунок 3 номер 3). Также до проведения экспериментов по инициированию МПР была подробно изложена конструкция искрового разрядника в работах [11]. Кроме этого в конструкцию эксперимента была добавлена рупорно-линзовая антенна позволяющая фокусировать микроволновое излучение до интенсивности 10^4 Вт/см², что соответствует размеру микроволнового пучка $D = 2\lambda$, и что также в будущем позволит получить пробой на металлодиэлектрической мишени без помощи лазерного излучения и начальной ионизации.

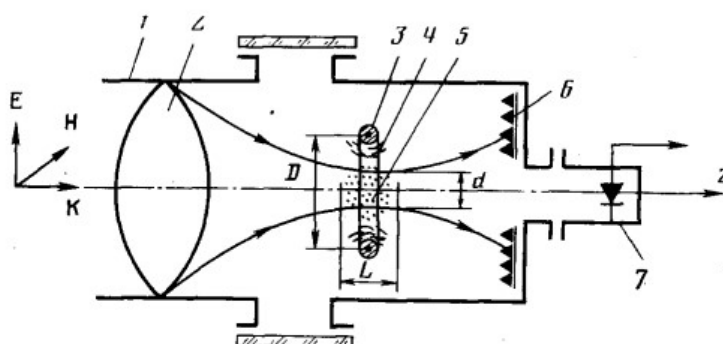


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – камера, 2 – линза; 3 – кольцевой разрядный источник, 4 – область приповерхностного разряда; 5 – фотоионизированная плазма, 6 – поглощающая нагрузка, 7 – датчик СВЧ-излучения

Рисунок 3 - Схема эксперимента по измерению плотности контрагированных областей МПР

Основная цель работы с кольцевым инициатором состояла в исследовании плотности плазмы контрагированных областей с помощью внесения в область разряда двух электродов без внешнего источника. При замыкании плазменного канала на оба электрода в цепи с балластным

сопротивлением наводится ЭДС с внутренним сопротивлением равным сопротивлению контрагированного канала. Тогда по нагрузочной характеристике балластного сопротивления можно определить проводимость канала разряда. В предположении зависимости проводимости от частоты электрон нейтральных столкновений можно получить концентрацию электронов в плазме, которая при давлении окружающего газа 300 Торр составляет порядка 10^{17} см^{-3} .

Для модельного эксперимента [12-13] по оценке импульса переданного с помощью МПР рабочему телу в эксперименте использовалась металлодиэлектрическая мишень, поскольку было достаточно просто оценить переданный ей импульс, аналогично экспериментам по преобразованию механической энергии о которых мы упоминали выше. Эксперименты проводились в широких диапазонах давлений в камере при длительности импульса менее 5 мкс и интенсивности до 10^4 Вт/см^2 . Было показано (рисунок 4), что наибольший импульс соответствует близкому к атмосферному давлению и составляет $3 \cdot 10^{-2} \text{ г см/с}$.

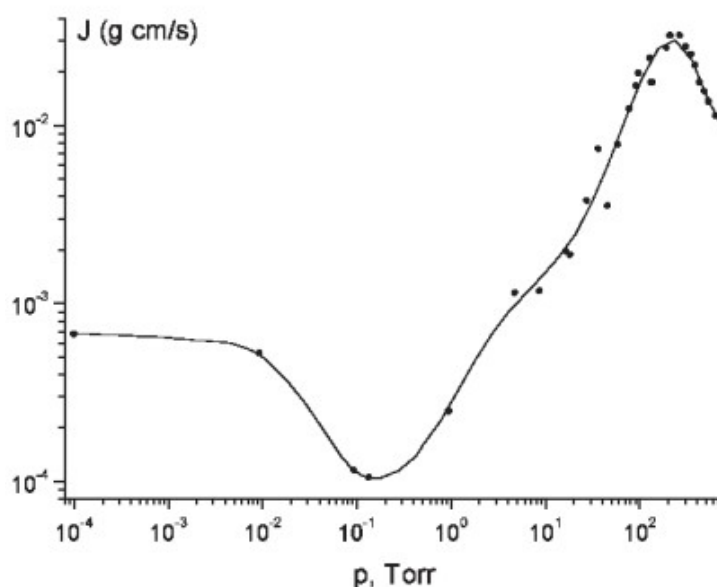


Рис. 4 - Зависимость импульса переданного мишени при различном давлении

Дальнейшее развитие космической тематики не было, поскольку весь интерес научного коллектива был направлен на развитие нового направления плазмохимии связанного с использованием МПР в газовых средах. С этого момента и до сегодняшних дней это направление активно развивается в отделе физики плазмы ИОФ РАН. В первой же публикации [14] по данному направлению использовано обозначение МПР как СНС-разряда (самоподдерживающегося несамостоятельного разряда), которое использовалось во всех последующих работах. Как уже отмечалось выше МПР состоит из двух характерных областей, в контрагированных нитях отношение E_n/n_m , где E_n напряжённость электрического поля СВЧ-импульса, а n_m концентрация молекул, превышает пробойное отношение ($> 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$), а в области ореола наоборот меньше. Таким образом в области нитей разряд является самостоятельным, а в области ореола несамостоятельным.

Применение МПР в плазмохимии обосновано несколькими факторами: во-первых МПР распространяется в свободном пространстве, а значит все происходящие химические реакции происходят в объеме и вклад различных ограничительных стенок и электродов минимален; во-вторых МПР является сильно неоднородным по параметрам (температура и плотность электронов) разрядом, а следовательно скорость химических реакция в каждой из областей МПР различна; в третьих появилась возможность использования миллисекундных СВЧ-импульсов с высокой интенсивностью (более 30 кВт/см²) благодаря развитию электроники высоких мощностей, а именно коммерческому производству установок типа «гиротрон» [15].

Первые эксперименты были направлены на разложение углекислого газа [16]. Для этого использовалась экспериментальная установка аналогичная ранне созданной, но с некоторыми усовершенствованиями (рисунок 5а). Во-первых вместо сантиметрового магнетрона использовался 8 миллиметровый гиротрон (длительность импульса от 50 мкс до 1 мс при интенсивности излучения до 30 кВт/см² при фокусировки СВЧ-пучка в размер $D = \lambda$), во-вторых на пути СВЧ-пучка устанавливалась стеклянная камера, наполненная углекислым газом при давлении от 90 до 760 Торр, диаметр камеры подбирался таким образом, чтобы за время распространения СНС-разряда он прошёл всю камеру, тем самым заняв максимальный объем. Для инициирования начального пробоя в камере устанавливался металлодиэлектрическая мишень. Нарботка одноатомного кислорода и СО в процессе эксперимента определялась с помощью масс-спектрометра.

Было показано, что степень диссоциации CO₂ зависит от мощности СВЧ-излучения P_k , давления в камере p , количества N и длительности импульсов τ , при оптимальном режиме ($P_k = 25$ кВт, $p = 300$ Торр, $N = 200$, $\tau = 100$ мкс,) можно добиться 25% диссоциации исходного объема. Показанный в работе результат позволил также рассматривать СНС-разряд как перспективную модель для изучения химическим процессов в ионосфере и стратосфере, а также изучать влияние СВЧ-разрядов в атмосфере на экологическую безопасность планеты.

Так в 1988 году выходит работа [17] посвящённая наработке окислов азота (NO₂, N₂O₄) и озона (O₃) при облучении СНС-разрядом осушенной смеси кислорода и азота в различных пропорциях при давлениях от 70 до 760 Торр. Для определения наработки продуктов объем камеры просвечивался диагностическим излучения от ртутной лампы и фиксировался уровень поглощения интенсивности на характеристических для каждого из продуктов длинах волн. Нарботка NO₂ зависит от давления, количества импульсов, а также соотношения между кислородом и азотом. В оптимальном режиме (300 Торр, $N = 200$ импульсов с параметрами $\tau = 50$ мкс, $P_k = 200$ кВт, $N_2/O_2 = 1:1$) концентрация NO₂ превышает 10¹⁷ см⁻³. При этом концентрация озона и тетрадиоксида азота в данном режиме лежит ниже чувствительности метода обнаружения и составляет менее 10¹⁴ см⁻³.

Также в 1990х в рамках глобального тренда по защите озонового слоя от вредных фреоновых соединений группой ИОФ РАН было предложено использовать для этих целей СНС-разряд [18-19]. Предполагалось разрушать озоновые соединения (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ и др.) с помощью диссоциации электронным ударом по схеме: $\text{CFCl}_3 + e \rightarrow \text{Cl}^{-1} + \text{CFCl}_2$, далее атомы хлора взаимодействуют с водосодержащими молекулами и образуют HCl , который на малых высотах до стратосферы является устойчивым к восстановлению до хлора и может вымываться дождями. Кроме этого было показано, что для разложения фреона будет достаточно и параметров релаксирующей плазмы после окончания СВЧ-импульса. Однако для того, чтобы продемонстрировать эффективность предложенной методики необходимо было создать условия аналогичные ионосфере, к воздуху при пониженном давлении порядка 4 Торр необходимо было добавить молекулы фреона в концентрациях ниже 10^{10} см^{-3} , а также зарегистрировать их существенное уменьшение после взаимодействия с разрядом. Из-за этих ограничений был проведён лишь модельный эксперимент со смесью фреон-воздух при давлении 1 Торр и концентрации фреона 10^{17} см^{-3} . Для определения изменения концентрации молекулы фреона использовался метод ИК-спектроскопии. Было показано уменьшение относительной концентрации молекул фреона в 10 раз за более чем 4000 импульсов, что намного превосходило выполненные в статье оценки, однако данное противоречие объяснялось тем, что для эффективной диссоциации фреона необходимо, чтобы концентрация электронов намного превосходила концентрацию фреона, т.е. в данном случае эффективная диссоциация происходила только в областях контрагированных нитей.

Начиная с 1993 года в ИОФ РАН начинают активно применять СНС-разряд в материаловедческих задачах. Первые работы [20-23] были ориентированы на осаждение углеродных, алмазных и алмазоподобных плёнок из органических газовых смесей в области контакта СНС-разряда и подложки из оргстекла. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 5. Инициатор СНС-разряда устанавливался параллельно диэлектрической подложки, вся конструкция помещалась в газонепроницаемый теплоизоляционный объём камеры. В качестве плазмообразующих смесей использовались $\text{CH}_4 + \text{H}_2$, $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ при давлении 300 Торр и парциальном давлении CH_4 порядка 7-60 Торр. В экспериментах использовалось сфокусированное (диаметр пучка $D = 2\lambda$) микроволновое излучения с длиной волны $\lambda = 4 \text{ мм}$ при длительности импульса 740 мкс и интенсивностью до $2.6 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$.

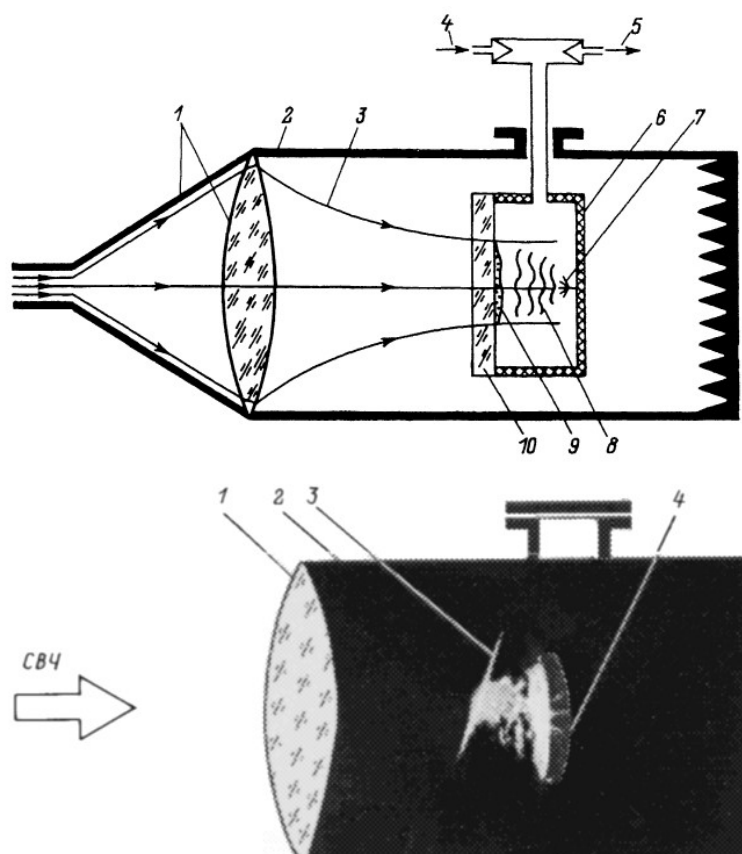


Рисунок 5 - а) Экспериментальный стенд для осаждения органических плёнок с помощью СНС-разряда, б) фотография распространения СНС-разряда

В работе [23] было отмечено, что после инициирования СНС-разряд распространяется в направлении подложки и при достижении ее поверхности меняет свою структуру (рисунок 5б), вместо двух характерных областей разряда (нити и ореол) на подложки наблюдается однородный светящийся слой, который останавливается на поверхности при генерируемом СВЧ-импульсе. Толщина слоя намного меньше длины микроволнового излучения. Отмечается, что электронная плотность плазмы в этом слое превышает критическую ($n_c \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$), такой вывод был сделан по измерению коэффициента отражения зондирующего СВЧ-излучения. Скорость роста плёнок во всех газовых смесях зависела от частоты посылаемых импульсов, при 10 импульсах в секунду скорость составляла порядка 6 мкм/ч. Получаемые плёнки были охарактеризованы как углеводородные по наличию в их ИК-спектрах пропускания метильных ($-\text{CH}_3$) и метиленовых ($=\text{CH}_2$) групп. Также отмечалась пространственная неоднородность плёнок по поверхности подложки.

Несколькими годами позже вышла работа [24] посвящённая экспериментальному исследованию инициирования разряда с металлодиэлектрических мишеней, которые на протяжении многих лет использовались в качестве инициаторов для СНС-разрядов. На рисунке 6 приведены основные типы используемые металлодиэлектрических мишеней, можно отметить, что все они состоят из диэлектрической подложки из оргстекла и металлических включений

разной формы и размера. Также отметим, что в случае когда на подложке внедрены микро и субмиллиметровые частицы их расположение случайно, из этого следует, что инициирование разряда не обусловлено эффектами перефокусировки излучения вблизи мишени, как к примеру это возможно при распространение СНС-разряда от переднего ионизирующего фронта, где структура нитей периодическая, а также в случае внедрения в подложку периодические дипольных проволок (рисунок 6б).

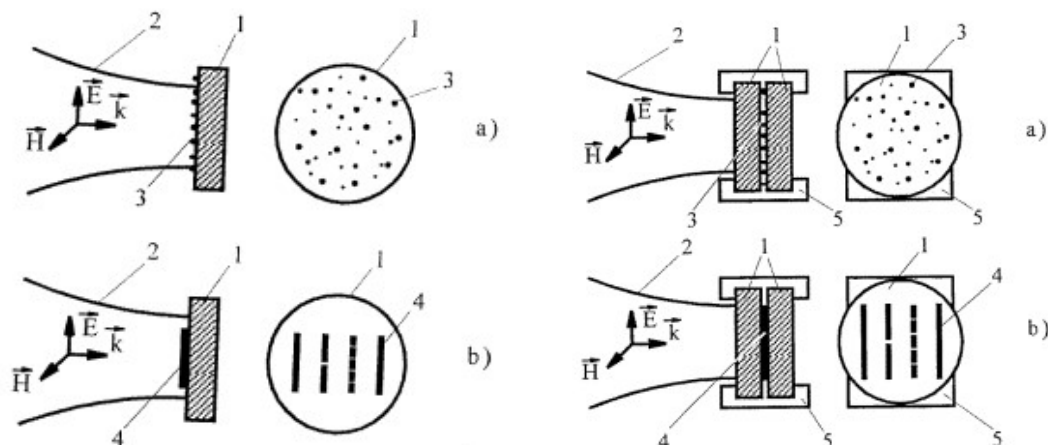


Рисунок 6 - Два типа металл-диэлектрических мишеней используемых в качестве инициатора СНС-разряда

Вначале было предложено оценить возможность испарения каждого из материалов (оргстекла и серебряных частиц) мишени в электромагнитном поле используемых в экспериментах микроволновых генераторов (магнетрона с длиной волны 2.5 см и пиковой интенсивностью 10 кВт/см² и гиротрона с длиной волны 4 мм и пиковой интенсивностью 30 кВт/см²). Важность такой оценки состояла в том, что пробой мишеней происходил как при атмосферном давлении, так и при пониженном вплоть до 10⁻⁴ Торр. В результате для сублимации оргстекла необходима интенсивность микроволнового излучения порядка 10⁴ кВт/см², а для металла порядка 10⁶ кВт/см² при длительности СВЧ-импульса 100 мкс. При этом в экспериментах было показано, что пробой наступает при интенсивности излучения порядка 10² Вт/см², что на несколько порядков меньше интенсивности необходимой для сублимации диэлектрика. Таким образом авторы статьи посчитали, что на процесс пробоя мишени оказывает влияние взаимодействие между металлическими включениями и диэлектрической подложки. Так было предложено рассматривать металлические включения как центры электронной эмиссии в диэлектрик, которые переводят его в полупроводниковое состояние в котором может происходить эффективное поглощение микроволновой энергии.

В работах [25-26] обсуждалось использование металлодиэлектрических мишеней в качестве инициаторов поверхностных локальных плазмоидов, которые могли быть использованы для поджига газовых смесей. Такой метод поджига интересен в первую очередь

из-за возможности одновременного формирования нескольких фронтов горения, ускоряющих сгорание газа в объеме. Для того чтобы сформировать плазмоиды необходимо было использовать короткий СВЧ-импульс, чтобы разряд с поверхности не перешёл в СНС-разряд в пространстве. Длительность импульса в экспериментах составила от 10 до 100 мкс при интенсивности от 100 до 10 Вт/см², объем камеры заполнялся метанокислородной смесью при давлении 200 Торр. Наблюдение движения фронта горения осуществлялось с помощью стрик-камеры (рисунок 7), в объектив которой попадала узкая область мишени вблизи металлических включения.

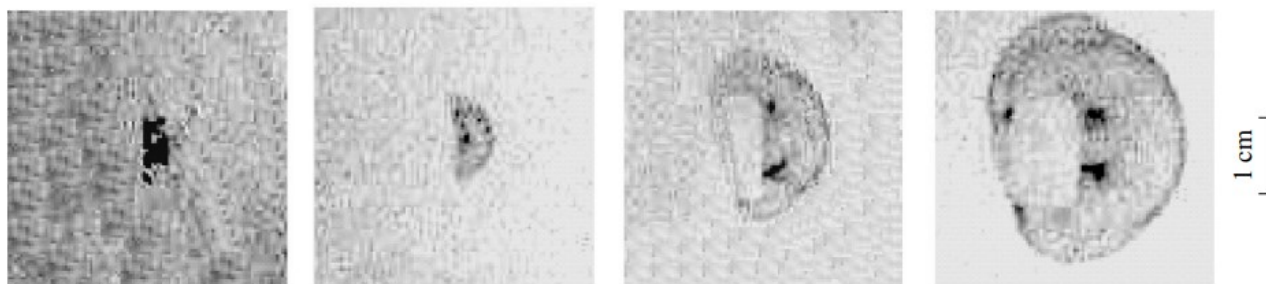


Рисунок 7 - Последовательность кадров инициирования поверхностных разрядов и движения фронта горения, временной промежуток между кадрами составляет 200 мкс при экспозиции 30 мкс

Глава 1.2 Микроволновые разряды в порошковой технологии

С 2001 года и на протяжении более 15 лет (до 2016 года) в ИОФ РАН развивалось направление связанное с взаимодействием микроволнового излучения с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических частиц. Первые работы [27] были направлены на исследование нелинейных эффектов поглощения, а именно на возможность увеличения коэффициента поглощения микроволновой энергии в смеси диэлектрических частиц с добавлением металлических частиц, аналогично металлодиэлектрическим мишеням. При этом основная идея состояла в микроволновом спекание порошков без инициирования микроволнового разряда. Порошковая смесь помещалась на диэлектрическую пластину и сверху прижималась также диэлектрической пластиной, так получалась конфигурация, которая в статьях называлась «сэндвич» (рисунок ба-б справа). Толщина пластин составляла 2 мм при толщине порошкового слоя от 0.2 до 0.5 мм. Для данной и всех последующих работ в качестве генератора микроволнового излучения использовался гиротрон (длина волны 4 мм, длительность импульса до 8 мс, интенсивность до 15 кВт/см²). Согласно основной идее данной работы вначале было проведено исследование поглощения 4 мм зондирующего излучения в каждой из используемых в работе смеси порошков (PbO, CuO, Al, Si, SnO, 0.5 Ti+0.5 Cu, 0.5 Si+0.5 Al₂O₃, 0.5 SnO+0.5 Al₂O₃, 0.5 Al+0.5 PbO) для того чтобы продемонстрировать, что коэффициент поглощения для них достаточно мал. В тоже время для смесей в состав которых входили полупроводниковые порошки из Si и SnO коэффициент поглощения составлял от 0.3 до 0.4, с другой стороны для порошков состоящих только из металлических частиц коэффициент отражения составлял от 0.6 до 0.9.

При однократном облучении порошковых смесей с высоким коэффициентом поглощения (0.5 Si + 0.5 SnO и 0.5 PbO + 0.5 SnO) на поверхности смесей обращённой к гиротрону наблюдаются оплавленные участки, при увеличении количества импульсов до 5 проплавленные участки достигают всей толщины порошковой засыпки. Для порошковых смесей содержащих металлические частицы (0.5 Ti + 0.5 PbO, 0.5 Ti + 0.5 CuO) проплавление слоя наступает уже при двух импульсах, также в порошках после облучения обнаруживаются восстановленные частицы металла из оксида (медь). Кроме этого в статье также отмечается расширения порошковой смеси в радиальных направлениях, что по предположению авторов вызвано нагревом газа в порошковых порах. При этом нагрев газа осуществляется не за счет нагретых микроволновым излучением частиц, а благодаря образованию плазмы в межпоровом пространстве. Это также подтверждается простой оценкой, в случае смесей состоящих из полупроводниковых частиц с известными диэлектрическими характеристиками нагрев только микроволновым излучением позволяет достичь температуры 200 градусов, в то время как в эксперименте наблюдается наличие расплава.

В следующей работе [28] были проведены спектроскопические измерения температуры и детектирование прошедшего через порошок слой микроволнового излучения для приведённых выше порошковых смесей. Типичные спектры для смеси $0.5\text{Al} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ полученные с помощью обзорного спектрометра представлены на рисунке 8а направленного на порошок слой. В спектре излучения каждой из порошковых смесей наблюдаются молекулярные полосы, непрерывный континуум и наборы линий. В работе авторы рассчитывают по континууму яркостную температура разряда в порах порошка, которая составляет порядка 2.5 кК. Обоснование выбора данного метода для расчёта параметров разряда будет выполнено в последующих публикациях. Также авторы приводят сигналы детектора прошедшей через полупроводниковую смесь (SnO_2) (рисунок 8б) мощности микроволнового импульса. Отмечается, что полученные сигналы аналогичны случаю металлодиэлектрических смесей, после инициирования разряда за времена менее 50 мкс происходит плавный спад мощности на протяжении всего импульса.

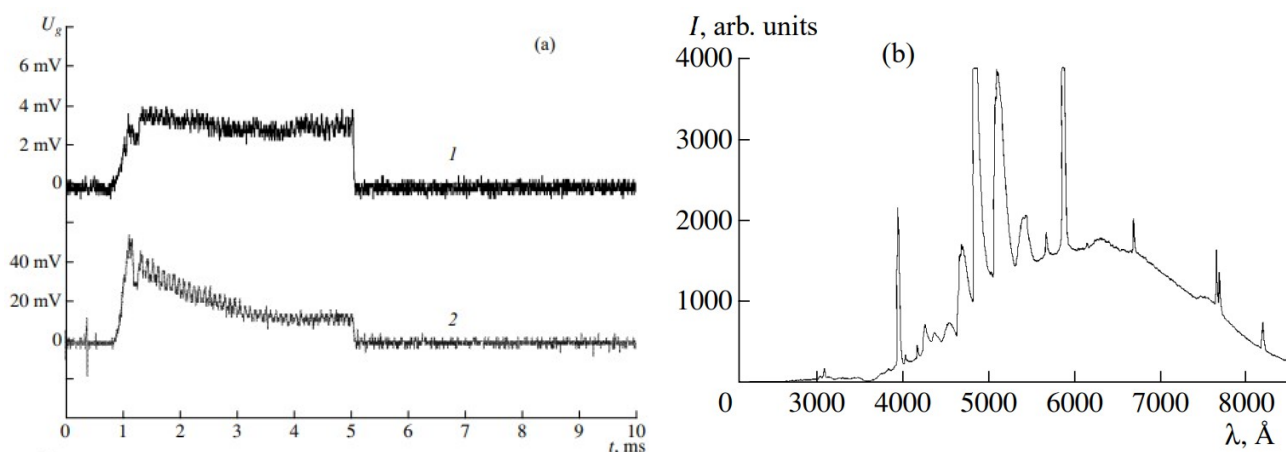


Рисунок 8 - Спектр излучения порошков $0.5\text{Al} + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ (справа) и сигналы падающей и прошедшей мощности СВЧ-импульса (слева)

В работе [29] продолжились попытки проверки гипотезы о инжекции электронов из металлических частиц в диэлектрик. Для это было предложено измерять омическое сопротивление (рисунок 9а) и коэффициент пропускания микроволновой мощности (рисунок 9б) для порошковых засыпок $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ при отношении компонент 1:4, 3:7, 2:3 и $\text{Ti}+\text{Al}_2\text{O}_3$ при отношении компонент 1:1, 3:7, 2:3 после каждого СВЧ-импульса. Кроме представленных на рисунках результатов в тексте статьи были также отмечены следующие важные выводы: коэффициент пропускания микроволновой мощности зависит от концентрации металлических частиц, чем их больше тем меньше импульсов необходимо для уменьшения коэффициента пропускания до некоторого порогового значения (для смеси $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ - 0.4).

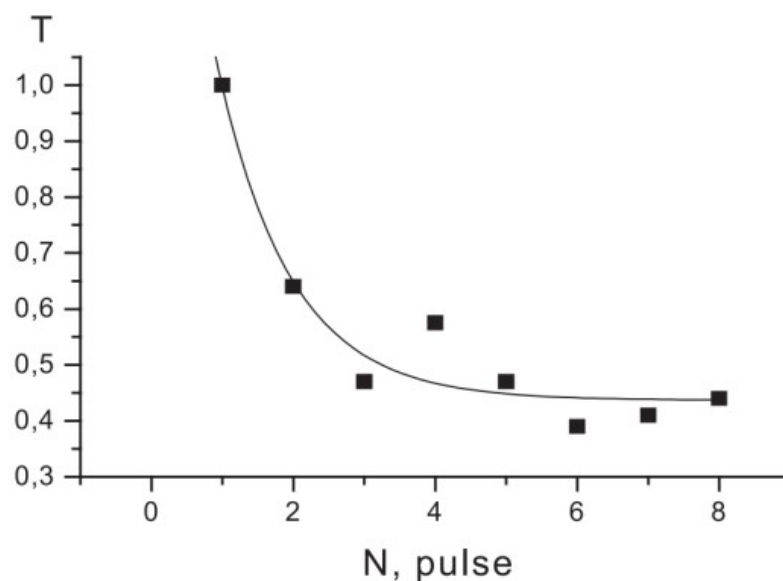


Рисунок 9 - Зависимость коэффициента пропускания порошковой засыпки от числа СВЧ-импульсов

Также в данной статье была выполнена регистрация интегрального излучения из порошковой засыпки ($0.3 \text{ Si} + 0.7 \text{ PbO}$) с длиной волны до 350 нм с помощью фотодетекторов (рисунок 10), направленных на нижнюю (обращённую к гиротрону) и верхнюю диэлектрические пластины. Длительность импульса составляла 10 мс, за 0 мс принято начало генерации импульса.

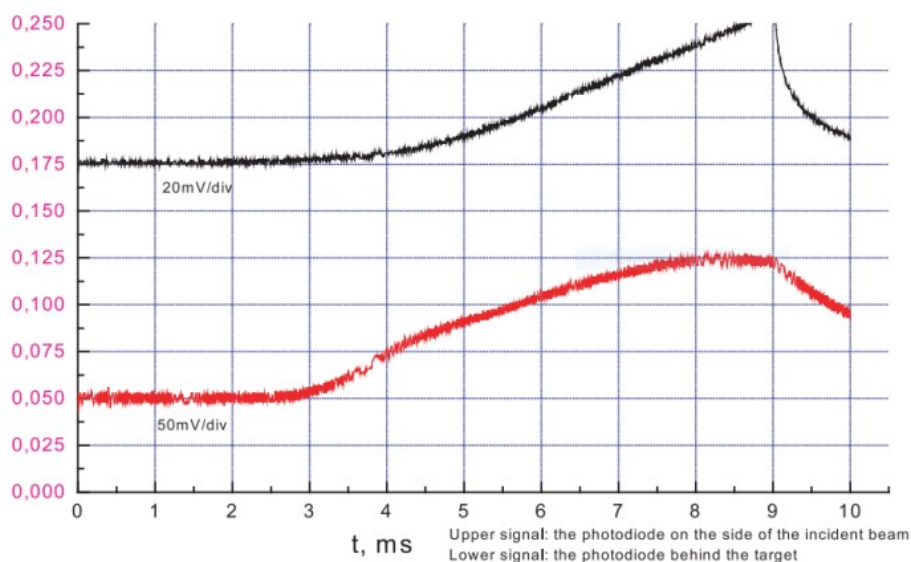


Рисунок 10 - Зависимость сигналов фотодетектора с нижней и верхней части «сэндвича»

По сигналам фотодетекторов можно выделить область запаздывания перед началом интенсивного поглощения которая составляет в данном случае порядка 2.5 мс, в это же время рост сигнала фотодетектора с нижней части начинается только спустя 3 мс от начала СВЧ-

импульса. Из этого Авторы делают вывод, что между началом интенсивного поглощения СВЧ-энергии происходит инициирования затравочных разрядов излучающих вблизи жёсткого УФ, которые не фиксируются на фотодетекторах, в дальнейшем это излучение может быть также одной из причин повышения поглощательной способности частиц благодаря наведённой фотопроводимости. С другой стороны рост сигнала фотодетектора может быть вызван началом интенсивного теплового и линейчатого излучения щелочных металлов вследствие нагрева частиц.

Также была выдвинута гипотеза, что после начала поглощения СВЧ-импульса в порошковых засыпках могут происходить химические реакции в том числе с выделением энергии, которая может превосходить энергию СВЧ-импульса. Предполагалось, что для развития химических реакций в порошках с помощью СВЧ-импульса необходимо было преодолеть определённый порог активации, который в первую очередь связан с нагревом частиц с помощью разряда в порах порошка. Для проверки данной гипотезы была выпущена работа [30] в которой на примере смесей металл/оксид проводилось исследование спектров излучения из порошковой смеси в момент СВЧ-импульса и после его окончания. Концентрация металла в смесях варьировалась от 3 до 50 %, характерный размер частиц составлял от 5 до 50 мкм (кроме частиц железа с размером порядка 1 мкм). На фотодетекторы устанавливали два фильтра на длинах волн 569 и 585 нм. Полученные для смеси порошков 0.1 Ti + 0.9 SnO₂ и 0.1 Ti + 0.9 CuO интегральные светимости на заданных длинах волн показали (рисунок 11), что после окончания СВЧ-импульса и релаксации разряда продолжается рост сигнала фотодетекторов, что свидетельствует об активных химических реакциях инициируемых микроволновым разрядом, длительность таких реакций составляла порядка 6-10 мс при длительности импульса 1 мс.

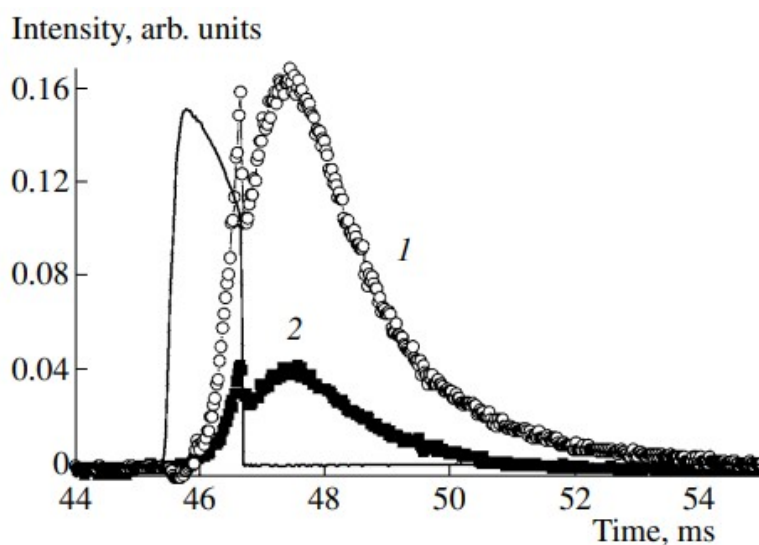


Рисунок 11 - Зависимость сигнала фотодетекторов (белые точки 569 нм, черные точки 585 нм) и прошедшей мощности от времени (начало генерации импульса 44.5 мс)

Отмечается, что для начала химических реакций необходимо достижение пороговой концентрации металла, к примеру для $Ti + CuO$ она должна составлять не менее 3% при интенсивности 20 кВт/см^2 , при этом повышение концентрации приводит к уменьшению интенсивности, так для 20% металла интенсивность должна составлять не менее 2 кВт/см^2 . По своему характеру протекание химических реакций в твердой фазе были наиболее схожи с так называемым СВС (сапорастрояющимся высокотемпературным синтезом), поэтому в следующей работе [31] было проведено исследование основных особенностей инициирования СНС с помощью поверхностных плазменных разрядов на примере широко используемых в СВС термитных смесей $Al+Fe_2O_3$ и $Ti + V$. Также было проведено исследование зависимости температуры в порошковой засыпке от времени (рисунок 12). Для этого авторы использовали метод двухволновой пирометрии на длинах волн 530 и 654 нм.

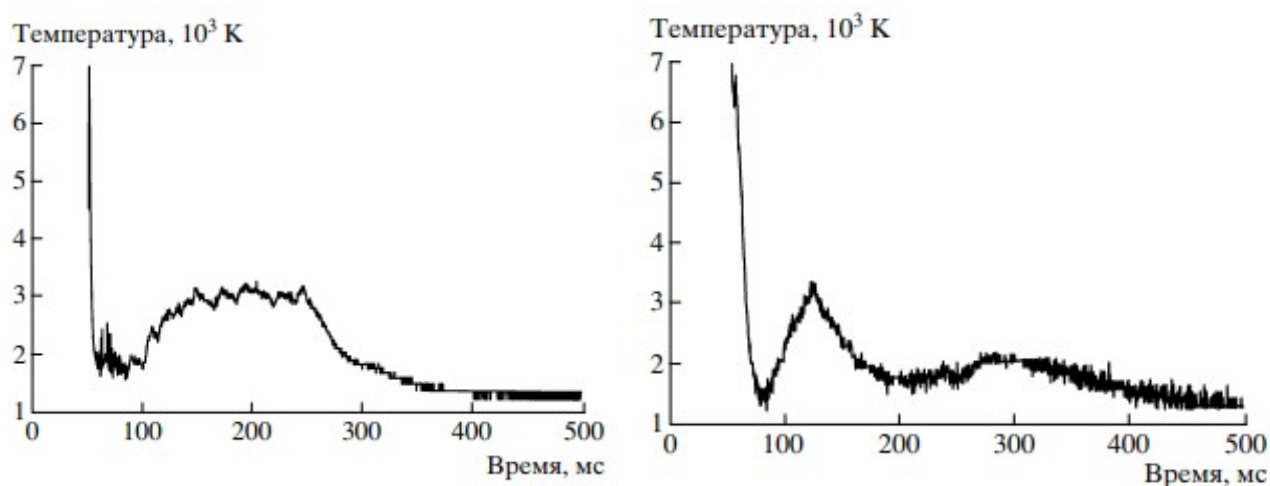


Рисунок 12 - Зависимость яркостной температуры для смесей $Al+Fe_2O_3$ и $Ti + V$

Начальный рост температуры связан с процессами образования плазменных разрядов, которые за длительность СВЧ-импульса нагревают вещество в порах. Рост температуры в начальный момент ассоциируется с микроволновым разрядом при его излучении как черного тела. После окончания СВЧ-импульса происходит рост температуры до значений 3 кК ($Al+Fe_2O_3$) и 3.5 кК ($Ti + V$) и медленный спад, характеризующий остывания продуктов реакций. Стадия характеризующая выход температуры порошковых смесей на максимальную величину зависит от удельного энерговклада (длительности и мощности излучения), с повышением которого сокращается время этой стадии.

Для смеси $Al+Fe_2O_3$ из-за высокой температуры, которая привела к полному изменению физико-химического состава исходной смеси Авторы не смогли выделить особенность данного метода поджига. В то время как для смеси $Ti + V$ на поверхности порошковой засыпки в области поджига микроволновыми разрядами были обнаружены более крупные зерна диборида титана (более 40 мкм) чем в объеме порошковой засыпки.

Следующим важным этапом в развитии данных работ стало определение параметров плазмы, возникающей в межпоровом пространстве между частицами. Во многих экспериментах на начальной стадии инициирования разряда (в первую мс после начала СВЧ-импульса) в спектрах излучения наблюдались линии атомов металлов, а при увеличении длительности импульса добавлялся сплошной планковский и молекулярный спектры. Кроме этого при визуальном наблюдении в первую мс разряд имел ярко выраженную ячеистую структуру, а при увеличении длительности разряд расширялся и достигал четверти площади СВЧ-пучка. Таким образом, ставилась задача определить параметры плазмы в эти два характерных временных промежутках. В работе [32] предполагалось, что температуру в начальный момент можно оценить через отношение интенсивностей двух спектральных линий с различным значением потенциала возбуждения. При этом по уширению линии лития в смеси порошков Mo + LiF было определено, что концентрация электронов в разряде порядка 10^{17} см^{-3} , в то время как для выполнения ЛТР в парах металлов при потенциале возбуждения порядка 3 эВ необходима концентрация электронов 10^{15} см^{-3} при температуре 0.5 эВ. Для порошков 0.2 Mo + 0.8 PbO, 0.2Mo + 0.8 SnO₂, Mo + CuO, Mo + LiF, было определено значение температуры плазмы (электронов) в момент инициирования разряда в диапазоне от 6800 до 8800 кК. При удлинении длительности импульса принималось, что температура плазмы определяется по планковскому спектру, которая в случае приведённых выше смесей соответствовала диапазону от 2600 до 3200 кК. При таком методе определения параметров плазмы возникает важная задача разделение планковского спектра нагретых, как минимум до температуры плавления, частиц порошковой засыпки и разряда. Для этого в работе [33] рассматривался метод оптической пирометрии для объектов с пространственно неоднородным распределением горячих пятен. Данная постановка, полностью отражает физическую особенность эксперимента, в то время как область обзора спектрометра охватывают всю площадь поверхности порошковой засыпки при развитии разряда возникают области локального нагрева вещества (горячее пятно), которые в дальнейшем развиваются на всю площадь засыпки и нагревают ее. Было показано, что чем выше отношение температуры горячих пятен к температуре образца, тем с большей точностью можно определить каждую из этих температур. Этот вывод можно продемонстрировать на характерном примере, пусть горячее пятно имеет температуру 3000 К, при средней температуре поверхности 2000 К, тогда их суммарный виновский спектр может быть представлен как объединение двух гауссовых кривых с пиком на соответствующих длинах волн. Тогда температура каждого объекта может быть вычислена по наклону соответствующих кривых поверхности и горячих пятен в коротковолновой и длинно волновой области для суммарно спектра. По такому подходу, вычисленная для порошковых смесей Mo + CuO температура составлял 2500 К в коротковолновой и 3500 в длинноволновой области (рисунок 13).

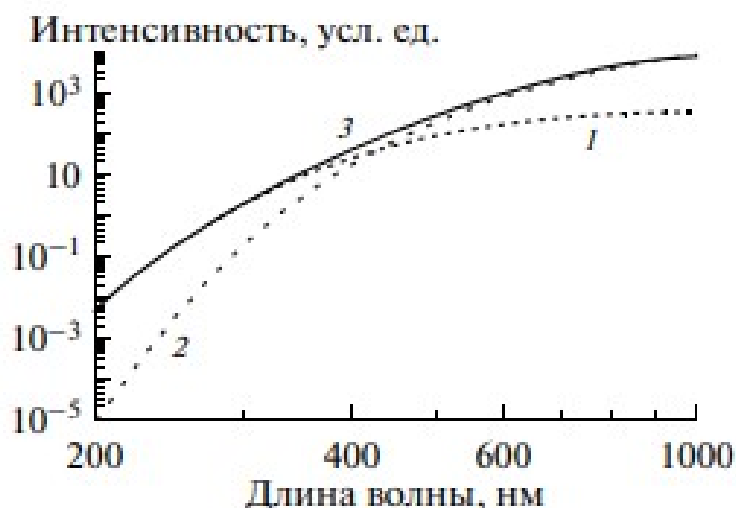


Рисунок 13 - Суммарный спектр излучения чёрного тела с температурой 1 - 2000К и 2- 3000 К

Также следует упомянуть о работе [34] в которой рассматривается влияние дополнительного внешнего воздействия на порошковые смеси при их облучении микроволновым импульсом. Данная проблема в первую очередь связана с тем, что в смесях порошков в которых не содержатся металлы или полупроводники в необходимой концентрации для инициирования химических реакций. Для этого предлагалась использовать источники оптического и УФ-излучения для того чтобы навести в диэлектриках дополнительную проводимость тем самым способствуя увеличению поглощения микроволновой энергии. Для этих целей был использован СНС-разряд, на верхней пластине «сэндвича» насыпались титановые стружки, которые инициировали газовый разряд, который являлся источником света. С помощью такого метода удалось осуществить химическую реакцию в смеси порошков $BaO_2 + Si + SiO_2$ с образование монооксида кремния и бария. О протекании реакции и инициировании разряда в смеси порошков следует из результатов регистрации излучения с помощью фотодетекторов (рисунок 14).

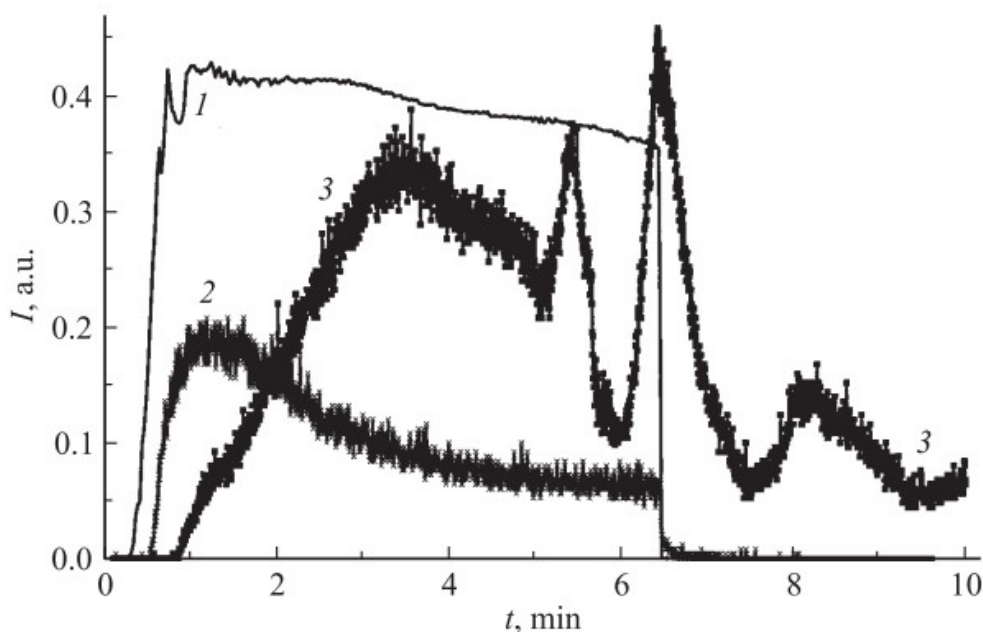


Рисунок 14 - Сигналы фотодетекторов (2,3) и падающей мощности СВЧ-импульса (1)

В данном цикле последним исследованием стало инициирование химических реакций при открытой верхней границе в реакторе [32]. Предполагалось, что в такой конфигурации частицы смогут подниматься в объем камеры в котором могут происходить дополнительные химические реакции с участием молекул газа или процесс закалки продуктов синтеза. Было показано, что при инициировании разряда в порошковой смеси $Ti + B$ в атмосфере азота в продуктах реакции обнаружены частицы на поверхности которых с помощью методов EDS-спектроскопии обнаружены азот и бор, из чего можно говорить об возможном образовании соединений нитридов бора. При этом также образуются частицы диборида титана, которые являются основным продуктом реакции.

Выводы по главе 1

Подводя итог данного обзора хочется отметить, что в основном мы всегда имели место с экспериментальными результатами, которые редко имели теоретическую базу, которая позволяла бы глубже изучить многие из приведённых выше физико-химических экспериментов. Кроме того в большинстве работ ощущается острая нехватка диагностической материальной базы, которая могла позволить авторам получить новые результаты и в том числе подтвердить многие из выдвигаемых ими гипотез.

В качестве основных результатов можно выделить исследование и описание новых видов распространяющихся микроволновых разрядов возбуждаемых как в неограниченной газовой среде, так при инициировании разряда в порошковых засыпках металлических и диэлектрических частиц. При этом остаются открытыми вопросы связанными с физикой инициирования микроволнового разряда в пучке микроволнового излучения, взаимодействующего с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических

микрочастиц. Не полностью изучено влияние микроволнового разряда на нагрев микрочастиц, а также на их структурную модификацию и инициирование химических превращений между частицами и компонентами газовой среды. Нет прямых аналогий микроволнового разряда в порошках с уже известными видами разрядов, поддерживаемых микроволновым излучением, в том числе не было проведено сравнение и анализ изменения разряда при переходе от металлодиэлектрических мишеней к порошковым засыпкам.

Глава 2. Микроволновый разряд на металлодиэлектрической мишени

В данной части диссертации будет проведено описание проделанной соискателем научной работы, которая, где это необходимо, будет дополняться важными литературными справками, а также отсылками на приведённый выше обзор литературы.

Для инициирования разряда во всех экспериментах используется импульсное СВЧ-излучение гиротрона. Гиротрон (производитель ГИКОМ Н.Новгород РФ) генерирует микроволновое излучение на заданной частоте 75,1 ГГц с мощностью до 700 кВт, длительность одного СВЧ-импульса может быть задана от 1 до 20 мс. Катод кармет-типа лампы гиротрона выполнен из гексаборид-лантана с плотностью мощности электронного пучка 2.3 кВт/см². В качестве резонатора в гиротроне используется медный «бочкообразный» цилиндр, в котором при прохождении электронного пучка генерируются высокие моды с поперечной структурой поля, вращающимися в азимутальном направлении. Для формирования узконаправленных волновых пучков на выходе из резонатора устанавливается преобразователь, состоящий из двух характерных участков. На первом участке находится часть волновода гиротрона с вырезанной щелью, расположенной по касательной к каустике, которая представляет окружность для мод типа «шепчущей галереи». Через щель будет излучаться СВЧ-энергия в виде квазицилиндрических волн, которые будут собираться на втором участке параболическим цилиндром-рефлектором, фокальная плоскость которого совпадает с краем каустики. Пучок плоских волн через систему медных параболических зеркал проходит через выходное окно гиротрона и попадает в квазиоптический тракт. Угловое распределения поля на выходном окне гиротрона представляет один большой лепесток, таким образом фронт пучка может быть аппроксимирован гауссовой поверхностью.

Первая задача связана с определением параметров приповерхностной плазмы при взаимодействии микроволнового излучения с металлодиэлектрической мишенью при атмосферном давлении в воздухе. В этих экспериментах была использована мишень, которая была получена при последовательном облучении порошка Al_2O_3/Ag при 20% массовой концентрации металла, расположенной на кварцевой подложке микроволновыми импульсами гиротрона с интенсивностью 10 кВт/см² и длительностью 6 мс. Кварцевая подложка имеет цилиндрическую форму с диаметром основания 80 мм и толщиной 5 мм. Фотография мишени приведена на рисунке 15 в левом нижнем углу. Можно выделить 2 характерные области на мишени, обозначенных буквами А и В. Для того, чтобы оценить размер металлических включений была проведена сканирующая электронная микроскопия, разрешение микроскопа составляло 100 нм на пиксель. В области А (рисунок 15) металлические включения расположены с высокой пространственной плотностью при этом имеют субмикронный размер. Частицы внедрены только в приповерхностный слой. С помощью ЭДС анализа удаётся

определить, что приповерхностный слой состоит из оксидов алюминия и серебра, однако определить на количественном уровне вклад каждого из оксидов не удаётся. Также на исходной поверхности (область В) можно отметить образование дендритических форм серебра, а также плёнки содержащей примеси углерода, разрушение этой плёнки происходит из-за движения частиц вдоль поверхности мишени, треки таких частиц можно также увидеть на изображении области В (рисунок 15).

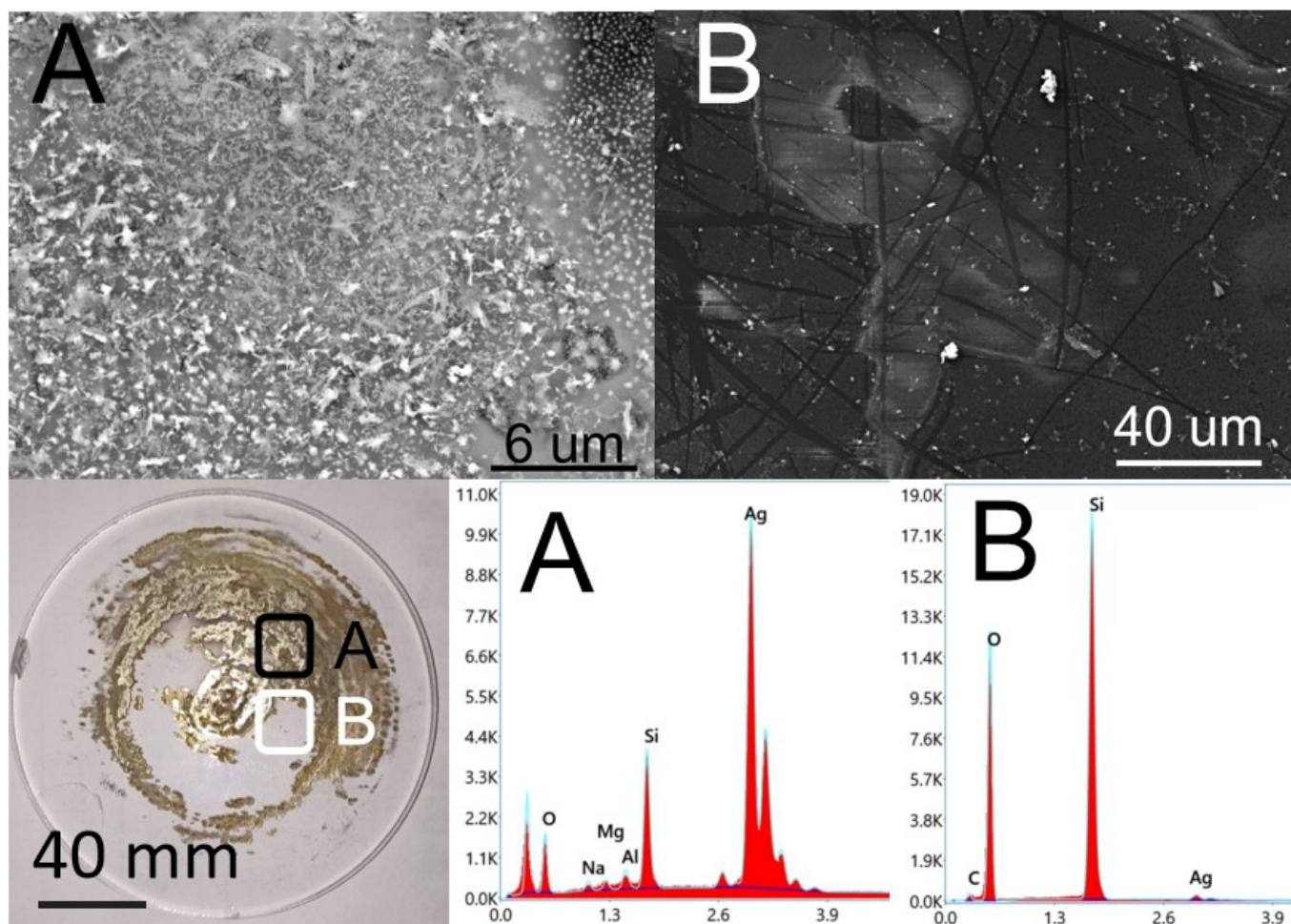


Рисунок 15 - На рисунке изображена поверхность металлodieлектрической мишени для которой приведены результаты ЭДС сканирования двух характерных областей: А - в области микрометаллических образований серебра и В - область кварцевой подложки.

Можно отметить, что распределение частиц по поверхности мишени неоднородно, это связано с процессами синтеза частиц при взаимодействии с микроволновым излучением. Кратко опишем процесс синтеза частиц. На поверхность кварцевой подложки высыпается 1 грамм оксида алюминия и серебра в массовом соотношении 1 к 5. Порошковая смесь находится в центре подложки имеет толщину порядка 5 мм и диаметр от 2.5 до 3 см. На кварцевую подложку устанавливается кварцевый цилиндр диаметром 70 мм и высотой 12 см. На фотографии (рисунок 15) можно отметить образующиеся в форме круга слой частиц, который связан с тем, что диаметр цилиндра меньше диаметра подложки. После первого СВЧ-импульса

порошок начинает раскидываться по всей поверхности подложки, при это в области максимума напряжённости СВЧ-пучка, что соответствует центру подложки происходит интенсивное расплавление металлических частиц. В то же время вокруг центральной области расплавленный слой не образуется, это связано с тем, что интенсивности микроволнового импульса не хватает для того, чтобы нагреть частицы до температуры плавления, прежде чем они оторвутся от поверхности подложки. Также на процесс расплавления влияет вероятность инициирования разряда, которая зависит от объёмной концентрации металлических частиц. В начальный момент (до первого импульса) объёмная концентрация металлических частиц по всему слою порошка одинакова, а значит разряд будет наиболее часто инициироваться в области максимумов интенсивности СВЧ-импульса, т.е. в центре порошковой смеси. В тоже время после инициирования разряда, он поддерживается СВЧ-излучением, следовательно вклад энергии в порошок будет максимален в той области, где разряд инициировался раньше, т.е. в случае первого импульса также в центре порошковой смеси. Теперь рассмотрим разлёт частиц. После инициирования разряда нагретые частицы поднимаются над порошковой смесью и разлетаются во всех направлениях, при этом движение частиц ограничено в радиальном направлении стенками кварцевого цилиндра, при ударе о стенку частица теряет часть своего импульса и меняет направление движения, при малых скоростях после удара частица движется параллельно стенке цилиндра и падает вблизи неё на подложку. В результате такого процесса у стенок кварцевого цилиндра скапливается большое количество частиц, объёмная концентрация металла в которых достаточна для инициирования разряда при малой интенсивности СВЧ-пучка, тем самым процесс образования слоя аналогичен как в центральной области, так и в периферийной. Образовавшиеся расплавленные слои металла и оксида внедряются на небольшую глубину (порядка 10-100 мкм) в приповерхностный кварцевый слой подложки, что было проверено при шлифовании подложек после эксперимента.

Экспериментальный стенд представлен на рисунке 16. Он включает в себя следующие элементы: гиротрон; столик для крепления мишени на пути распространения СВЧ-импульса; высокоскоростная камера с частотой записи до 8000 кадров/с; микроволновый детектор для определения прошедшей мощности СВЧ-пучка; спектрометр с разрешением 0.1 нм/пиксель в диапазоне от 305 до 425 нм.

Высокоскоростная камера была направлена под углом 60 градусов к поверхности мишени, и в первых экспериментах использовалась для визуализации процесса инициирования и распространения разряда вдоль диэлектрической подложки. Объектив спектрометра был направлен под острым углом к мишени, пятно фокусировки составляла порядка 1 см² и располагалось в центре мишени.

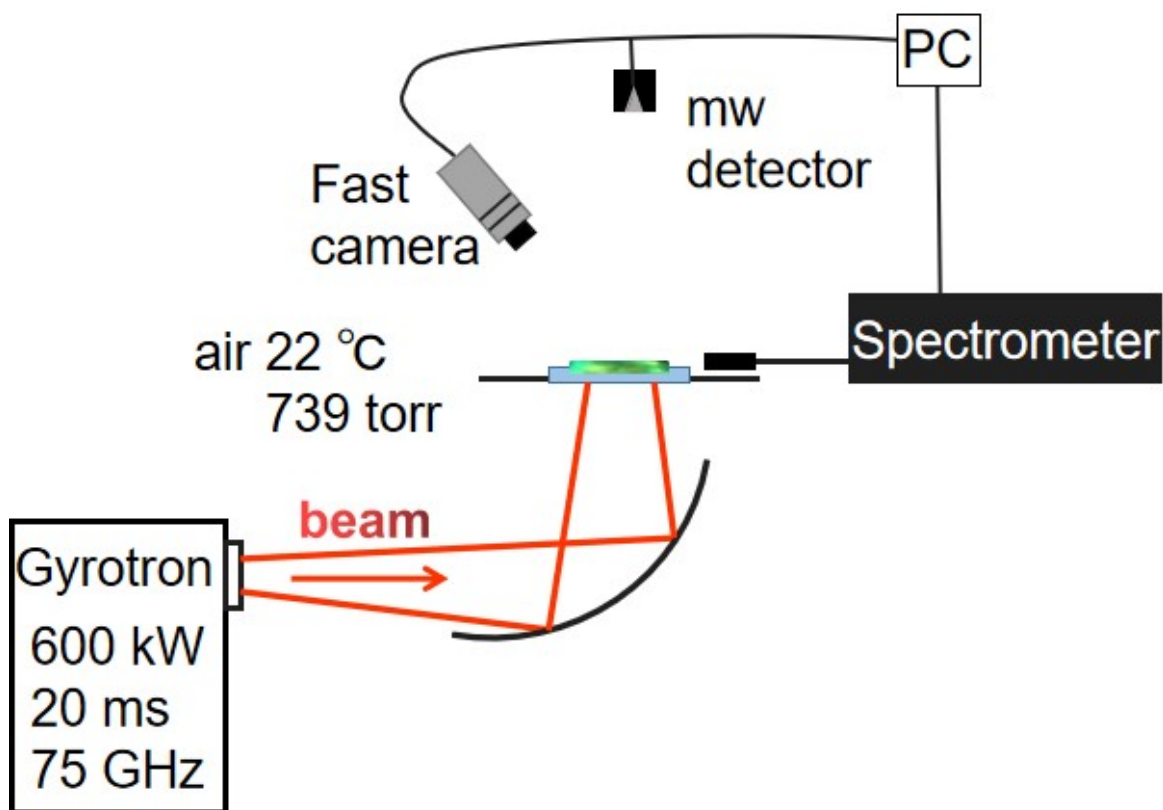


Рисунок 16 – Схема экспериментальной установки для исследования поверхностного микроволнового разряда: PC - компьютер, mw detector - микроволновый детектор прошедшей мощности, fast camera - высокоскоростная камера

Микроволновый пучок гиротрона фокусируется с помощью системы зеркал, таким образом, чтобы на поверхности мишени размер пучка имел круглую форму с небольшой вытянутостью с площадью порядка 28 cm^2 со средней интенсивностью в пучке 10 кВт/см^2 , длительность импульса в экспериментах составляла 6 мс.

Согласно работам [24, 25] для инициирования разряда на металлодиэлектрической мишени необходимо выполнить соотношение $\Psi\tau_i \geq 0.1 \text{ Дж/см}^2$, Ψ - интенсивность микроволнового излучения в кВт/см^2 и τ_i - длительность микроволнового импульса в секундах. В нашем случае задержка инициирования микроволнового разряда должна составлять порядка 10 мкс и менее в центре мишени в пике интенсивности СВЧ-пучка. На рисунке 17 приведены характерные изображения динамики развития разряда на поверхности мишени. Камера синхронизирована с началом генерации микроволнового излучения. Инициирование разряда происходит за 30 мкс (рисунок 17), данная задержка может быть связана с изменением интенсивности излучения в результате дифракции микроволнового пучка на круглой подложки. В результате суммарная интенсивность представляет собой суперпозицию гауссового и бесселего распределения, площадь микроволнового пучка увеличивается, из-за этого падает средняя интенсивность, а значит увеличивается задержка. При этом характерное время инициирования разряда

соответствует приведённому выше соотношению интенсивности и длительности микроволнового импульса.

После инициирования разряд преимущественно распространяется вдоль направления напряжённости электрического поля микроволнового пучка (рисунок 17), причём по оценкам скорость вдоль вектора напряжённости превышает скорость поперек более чем в 10 раз, именно по этой причине для формирования разряда с площадью соизмеримой площади микроволнового пучка необходимо как минимум 2 мс. После формирования плазменного слоя он поддерживается вплоть до окончания микроволнового импульса.

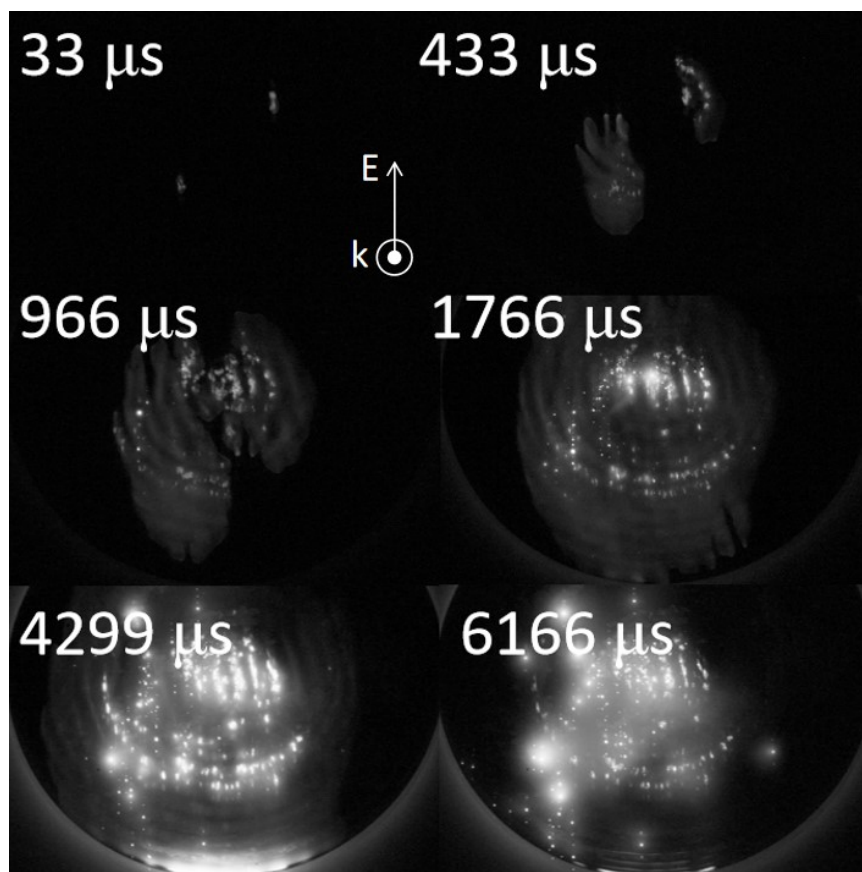


Рисунок 17 - Изображение свечения микроволнового разряда, развивающегося на поверхности металлодиэлектрической мишени (вид сверху)

Для лучшего понимания процесса развития разряда нам необходимо прибегнуть к дополнительному исследованию. В случае металлодиэлектрической мишени для пробоя нам необходима интенсивность излучения не менее 10 кВт/см^2 , при которой разряд уже быстро распространяется. Для пробоя на более низких интенсивностях мы можем использовать дополнительный слой металлических частиц (серебро) на поверхности подложки, суммарная добавка металлических частиц составляет порядка 100 мг с 10% добавкой оксида алюминия по массе, которые равномерно распределяются по подложки мишени. В таком случае удаётся инициировать пробой при интенсивности излучения составляющей 3 кВт/см^2 , что соответствует нижней границе мощности гиротрона при которой мы можем с высокой точностью

контролировать его мощность в первую миллисекунду генерации излучения. При столь малой интенсивности разряд представляет собой точечные плазменные области вблизи центров инициирования (рисунок 18), скорость распространения разряда столь мала, что за длительность микроволнового импульса он остаётся в точках инициирования. При увеличении интенсивности излучения до 6 кВт/см^2 происходит распространения разряда, однако его скорость вдоль вектора напряжённости электрического поля микроволнового пучка меньше более чем в два раза по сравнению со скоростью разряда при 10 кВт/см^2 .

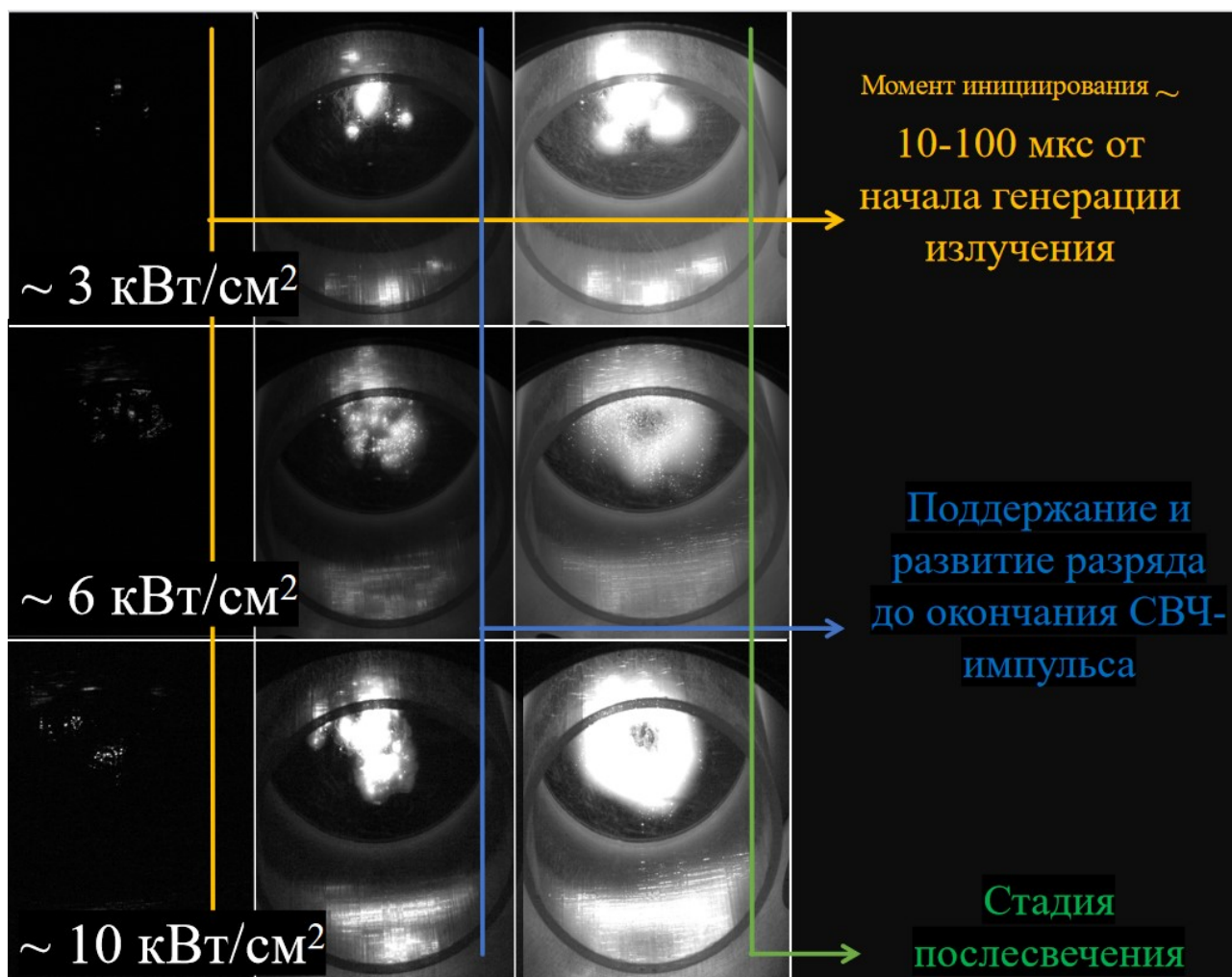


Рисунок 18 - Изображение свечения микроволнового разряда, развивающегося на поверхности мишени с добавкой металлических частиц (вид сверху) при различной интенсивности микроволнового излучения $3 - 10 \text{ кВт/см}^2$ в три различных момента времени: момент инициирования (жёлтая линия), во время генерации микроволнового излучения (синяя линия), послесвечение (зелёная линия).

Возвращаясь к случаю разряда вдоль металлодиэлектрической мишени, мы можем наблюдать за пространственной структурой разряда, так как свечение плазмы не перекрывается интенсивным свечением от нагретых частиц. Пространственная структура разряда является неоднородной и состоит из двух характерных областей, локальные точечные светящиеся

разряды вблизи металлических включений и распространяющиеся вокруг них ореол. Необходимо отметить, что области в которых инициируется разряд на самом деле состоят из большого количества металлических частиц. Максимальное разрешение камеры составляет несколько десятков мкм на пиксель, в то время как размер частиц имеет масштаб субмикрон.

Однако ещё до полного пространственного формирования разряда, на поверхности мишени происходит интенсивный нагрев частиц, в том числе приводящий к их разлёту. Разряд поддерживается на протяжении всей длительности импульса, скорость релаксации плазмы после окончания генерации излучения составляет порядка 1 мс для ореола и порядка нескольких микросекунд для точечных областей. Структура плазменного ореола также неоднородна, что по всей видимости связано с пространственной неоднородностью микроволнового пучка, в областях минимума электрического поля, разряд распространяется значительно медленнее, что следует из полученных выше результатов, следовательно влияние дифракции микроволнового пучка, также влияет на структуру разряда.

Можно отметить, что на протяжении всего эксперимента разряд находится вблизи поверхности, об этом также можно судить с помощью фотографий полученных при наблюдении сбоку с помощью высокоскоростной камеры (рисунок 19). Область отмеченная красным прямоугольником снималась с максимально возможной скоростью камеры порядка 100000 к/с для этого необходимо было уменьшить разрешение изображения. На фотографиях разряда удаётся различить движения фронта ионизации вдоль поверхности мишени и рассчитать его скорость, которая составляет порядка 30 м/с, что соответствует ранее полученному значению при наблюдении разряда сверху. Также удаётся определить характерную толщину плазменного слоя вблизи поверхности мишени которая составляет порядка миллиметра, данная величина рассчитывается по сопоставлению обзорного изображения с линейкой и фотографией в момент времени 3912 мкс. Также с помощью высокоскоростной съёмки удаётся определить время порядка 500 мкс нагрева частиц после их попадания в плазменный слой до температуры более 1000 К, при которой происходит излучение в оптическом диапазоне, а следовательно становится возможным их наблюдение с помощью высокоскоростной камеры.

В общих чертах условия инициирования разряда, соответствует ранним работам о которых было упомянуто в обзоре литературы. Однако стоит отметить ключевое различие, в нашем случае металлические включения находящиеся на подложке повёрнуты вдоль распространения микроволнового пучка, таким образом при инициировании разряд прижимается к поверхности, в то время как в ранних работах мишень была повёрнута металлическими включениями навстречу микроволновому пучку, в этом случае разряд после инициирования распространялся

в свободном пространстве, а время его взаимодействия с включениями было ограничено несколькими десятками микросекунд.

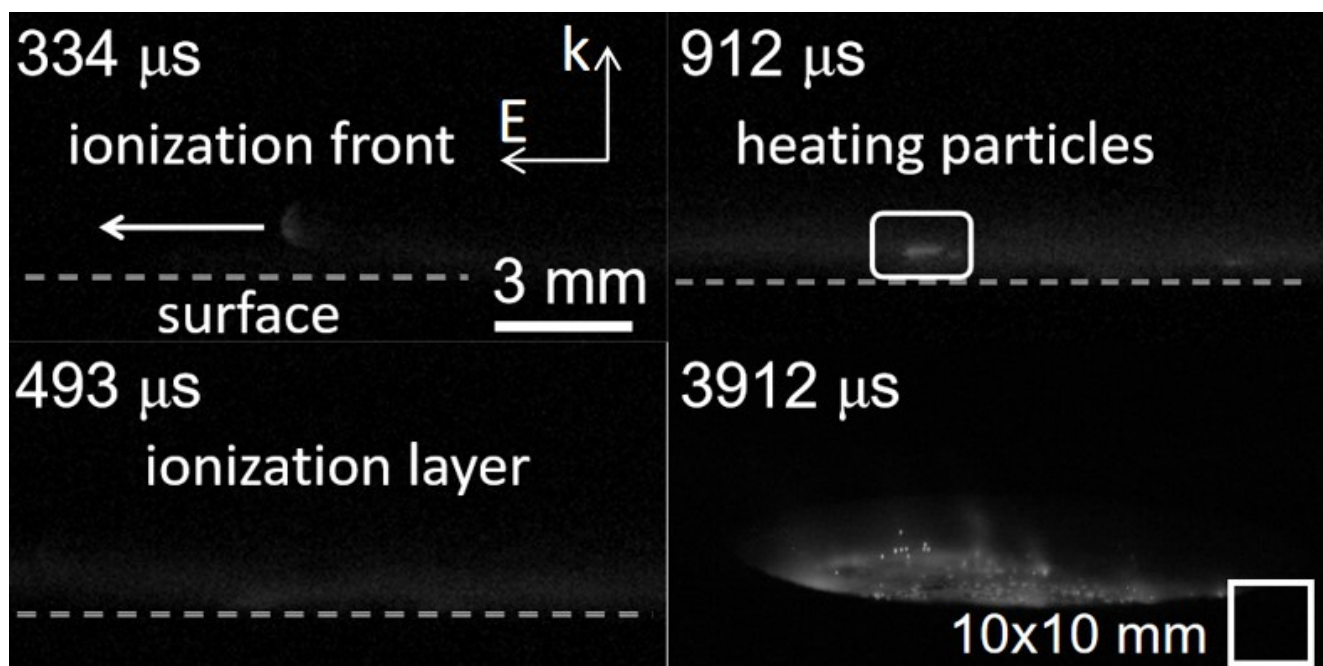
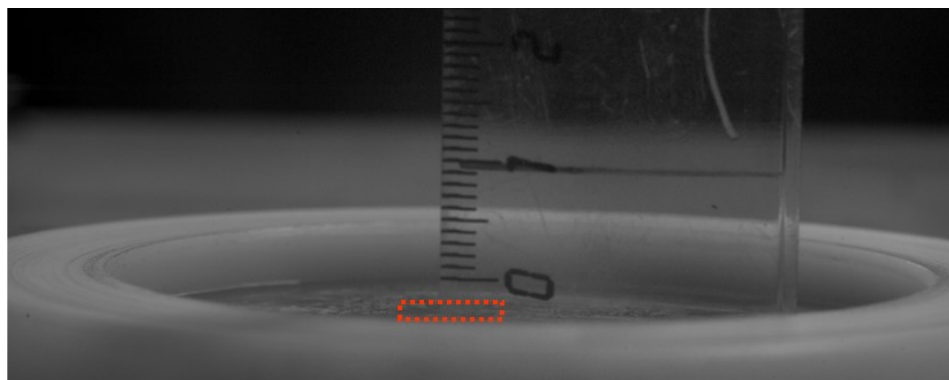


Рисунок 19 - Изображение свечения микроволнового разряда на поверхности металлодиэлектрической мишени (вид сбоку)

Проанализируем изменение мощности прошедшего излучения через мишень для 6 последовательных импульсов (рисунок 20). Для определения суммарной рассеянной мощности необходимо использовать сложную пространственную систему из микроволновых детекторов, которой мы не обладаем. Однако предыдущие работы показали, что наибольшее отражение назад от плазменного слоя не превышало 10% от падающей мощности.

Как видно из графиков для первых трёх импульсов наблюдается небольшая потеря мощности излучения связанная с задержкой инициирования разряда, в итоге суммарная поглощённая энергия составляет порядка 1.5 кДж. На четвёртый импульс поглощённая энергия уменьшилась на треть до 1.1 кДж, однако не в результате уменьшения задержки, а из-за уменьшения концентрации инициирующих центров, металлических включений. Продемонстрируем это на примере двух фотографий разряда (рисунок 21) в момент времени 1

мс после начала генерации микроволнового излучения для шести последовательных импульсов с задержкой между импульсами 2 минуты.

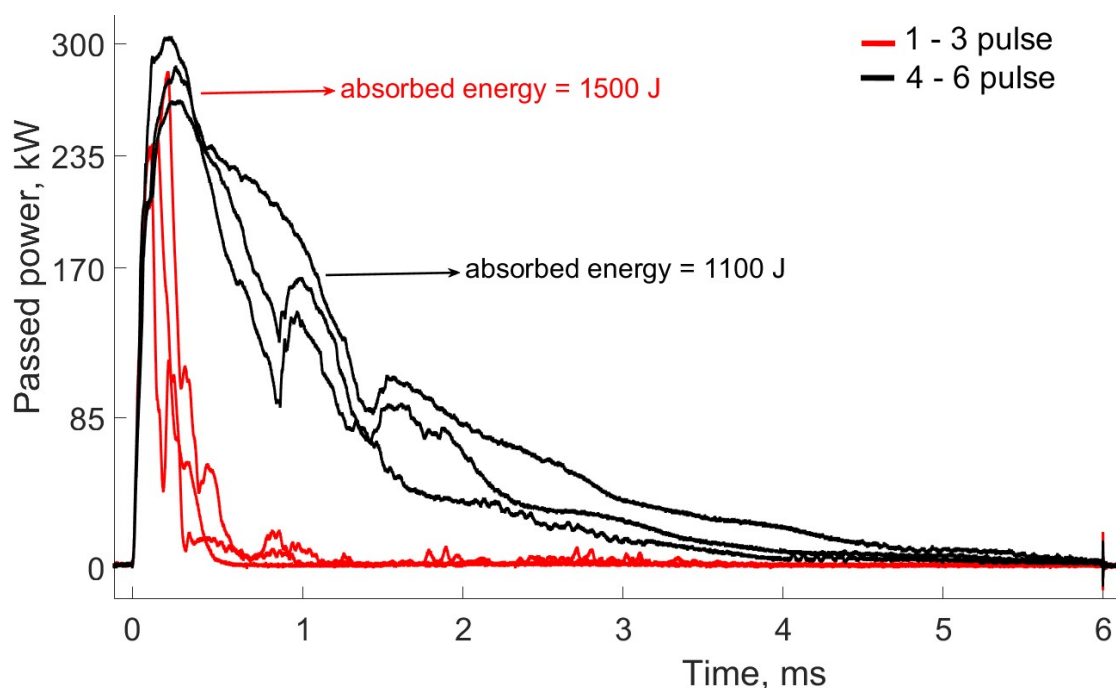


Рисунок 20 - Зависимость прошедшей мощности микроволнового излучения от длительности импульса для 6 последовательных импульсов

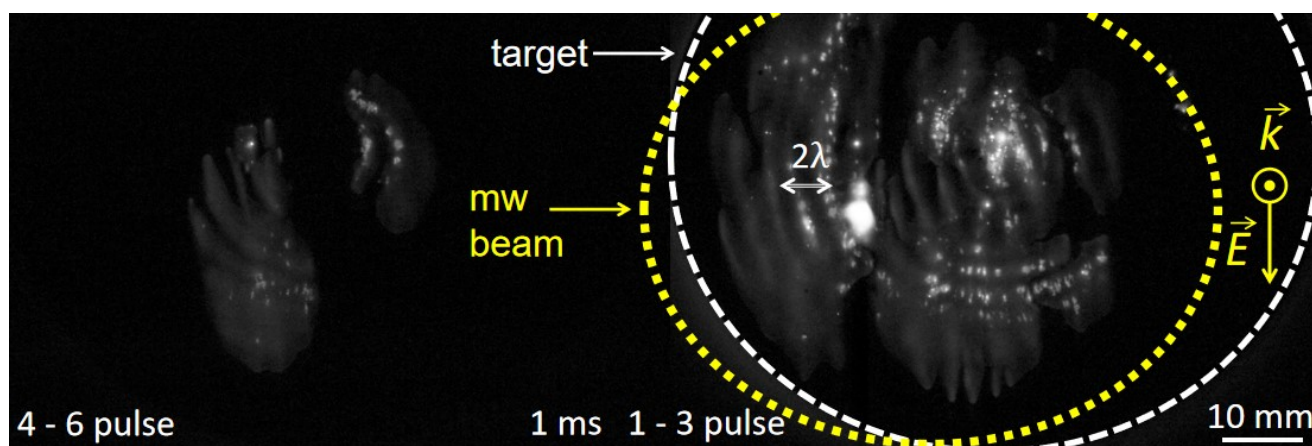


Рисунок 21 - Характерные изображения поверхностного микроволнового разряда в момент времени 1 мс после начала генерации микроволнового импульса на протяжении 6 последовательных импульсов.

В данном случае полученный результат подтверждает нашу оценку о отношении продольных и поперечных скоростей разряда. В случае малого количества центров инициирования, для расширения разряда на всю площадь пучка необходимо больше времени из-за меньшей поперечной скорости распространения. Также достаточно наглядно виден анизотропный характер распространения разряда. Поглощённая в разряде мощность уменьшается постепенно, для первых 3 импульсов наблюдалось небольшое но плавное уменьшение, в том время как переход от 3 импульса к 4 является резким и имеет пороговый

характер, т.к. для импульсов 4-6 наблюдалась аналогичная ситуация. Таким образом мы можем предположить, что при поддержании разряда происходит изменение размера и количества частиц в области инициирования из-за чего достаточно сильно уменьшается вероятность пробоя.

Рассмотрим характерные для условий эксперимента оптические эмиссионные спектры с поверхности мишени. Поскольку обе пространственные области разряда в центре подложки находятся вблизи друг друга в данной работе мы детектировали интегральное свечение, т.е. свечение как нагретых частиц, так и ореола вокруг них, что также связано с ограничениями в экспериментальном оборудовании. На рисунках 22-23 приведены спектры, полученные во время микроволнового импульса, а также в первую миллисекунду после окончания генерации микроволнового излучения для двух независимых каналов спектрометра. В первую миллисекунду, в момент инициирования разряда эмиссионный спектр состоит из линий атомарного серебра, а также молекулярных полос нитрида углерода CN для фиолетового перехода ($B^2\Sigma-X^2\Sigma$ 382-389 нм) и азота N_2 ($C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ 280-400). Расшифровка спектра осуществлялась с помощью базы данных NIST и специализированной литературы [35-36]. Спектры атомарного серебра и молекулярного азота наблюдаются уже на 70 мкс, что говорит о достаточно сложном механизме пробоя, который происходит вблизи поверхности металла, что также подтверждает полученные выше результаты о инициировании разряда. В дальнейшем при распространении разряда за 1 мс также появляются интенсивные полосы CN.

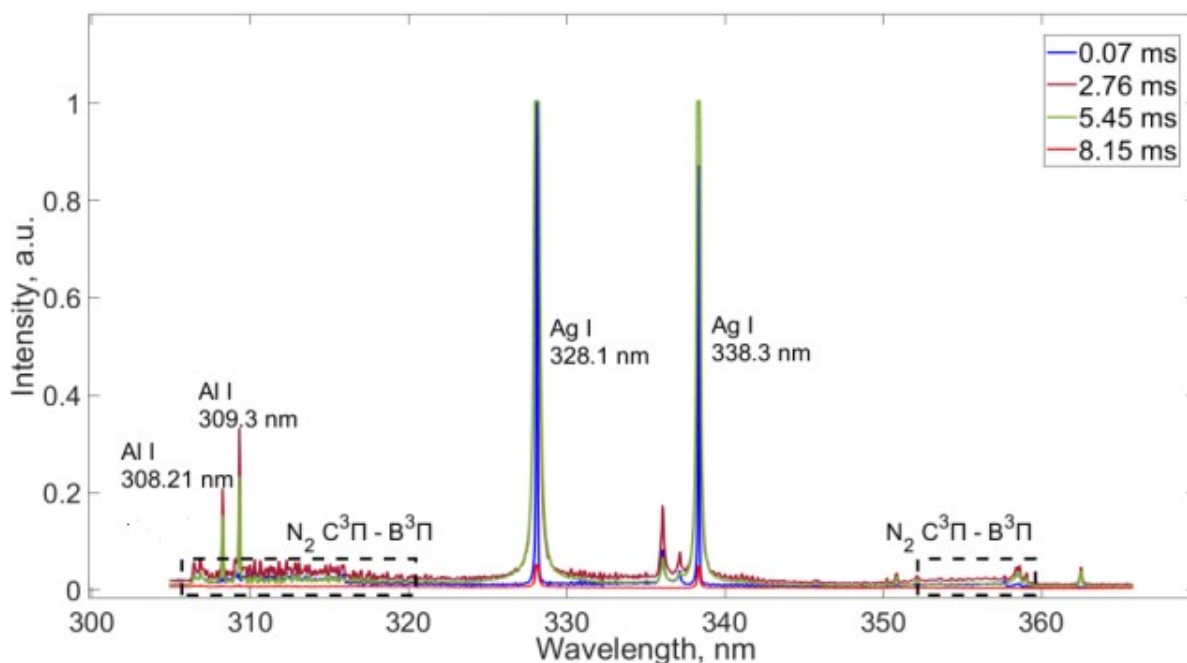


Рисунок 22 - Обзорный спектр для диапазона длин волн 300-370 нм

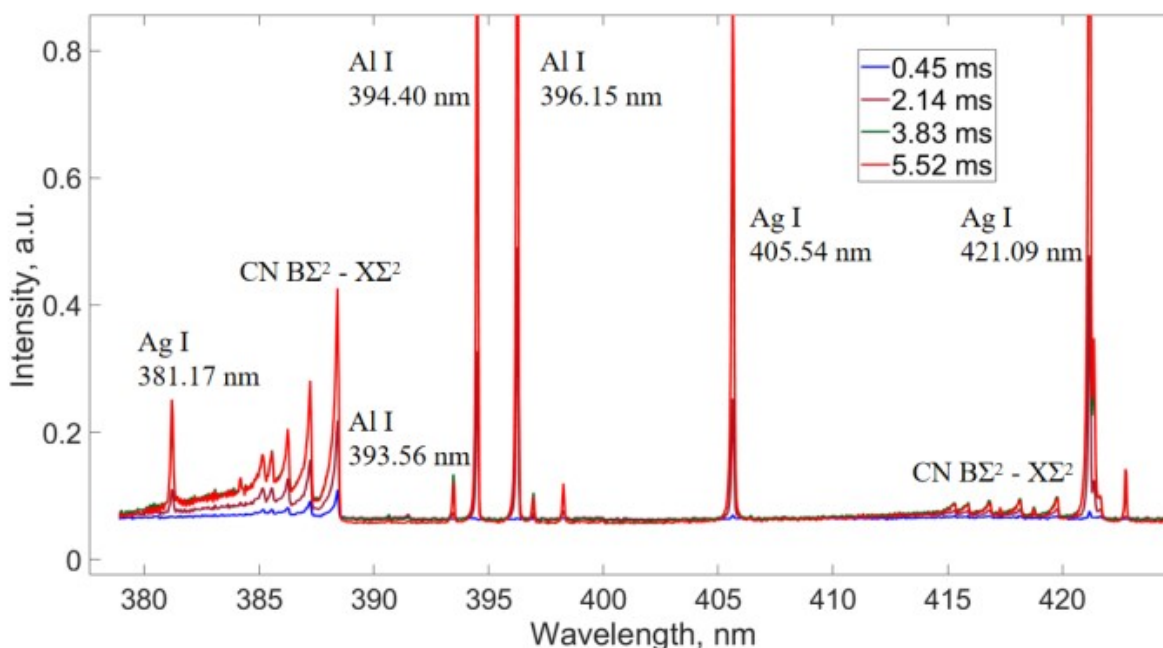


Рисунок 23 - Обзорный спектр для диапазона длин волн 375-430 нм

При развитии разряда на 2 мс можно идентифицировать атомарные линии алюминия AlI (308.21 нм, 308.3 нм, 394.40 нм, 396.15 нм, 405.54 нм) и серебра AgI (338.07 нм, 328.39 нм, 405.54 нм, 421.09 нм, 447.60 нм, 466.85 нм). После образования разряда продолжается нагрев частиц до температуры при которой происходит значительное испарения. Так как в спектрах обнаруживаются линии алюминия, слои оксида алюминия на поверхности мишени активно нагреваются, что приводит к восстановлению металлического алюминия. Послесвечение плазменного слоя в основном связано с нагретыми серебряными частицами и процессами пленения резонансного излучения, которые даже после релаксации разряда, что можно подтвердить по исчезнувшим в спектрах на 8.15 мс (рисунок 22) молекулярным полосам газовых компонент, продолжают светиться, вплоть до их остывания, которое в среднем составляет от 2 до 4 мс после окончания генерации микроволнового излучения.

Для наглядности представим расшифрованные переходы на диаграмме Гротриана (рисунок 24). Для наиболее интенсивных линий алюминия и серебра в полученных спектрах. Как можно наблюдать две группы мультиплетных переходов для серебра 338.07 нм, 328.39 нм и алюминия 394.40 нм, 396.15 нм являются резонансными переходами с достаточно высокой энергией кванта порядка 3 эВ.

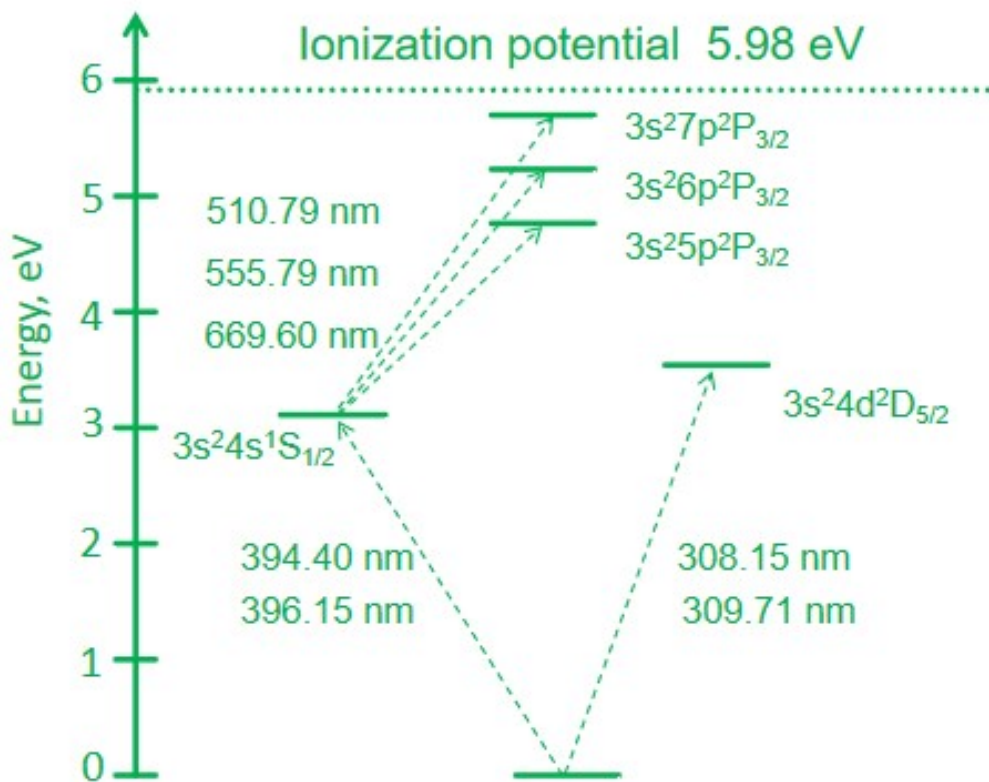
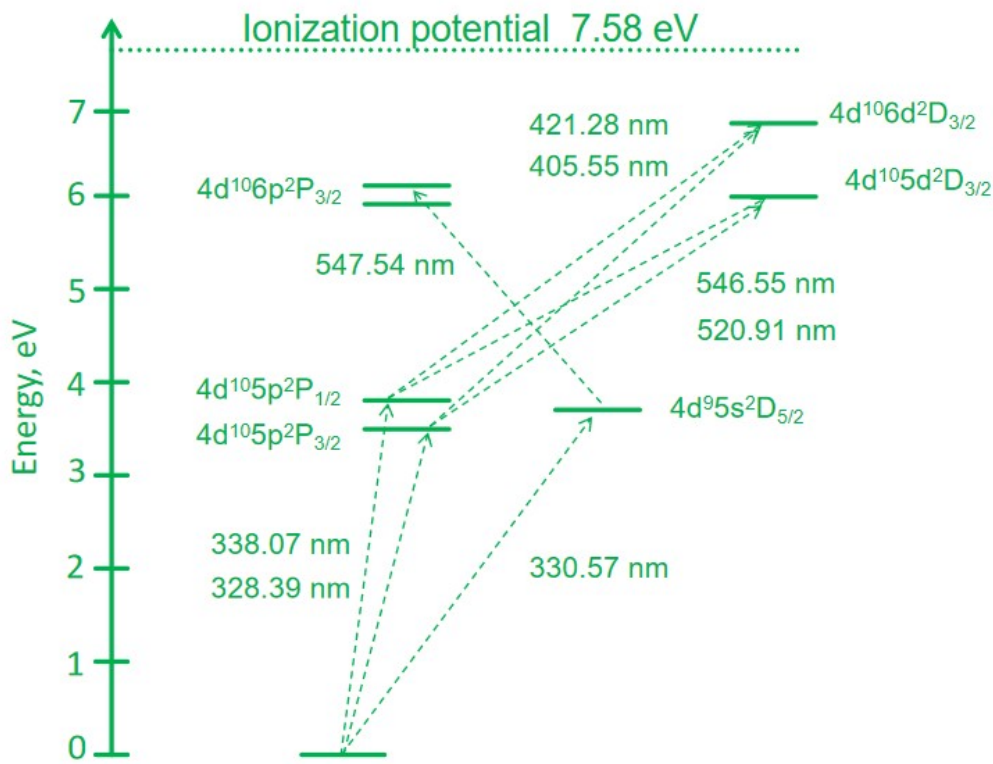


Рисунок 24 - Диаграмма Гротриана для серебра (упрощённая, сверху) и алюминия (упрощённая, снизу)

Для оценки взаимодействия плазменного слоя с частицами необходимо оценить характерную газовую температуру, поскольку она будет определять темп нагрева частиц.

Полученные спектры существенно отличаются от спектров в порошковых засыпках (см. Обзор литературы и главу 3), в тоже время в нашем случае мы имеем уникальную возможность определить параметры газовой составляющей плазмы в начальный момент времени по вращательно-колебательному спектру двухатомной молекулы CN, т.к. до этого в экспериментах обнаруживали только молекулярные спектры присущие химическим элементам в порошковых засыпках (AlO, TiO, MgO и др.). Мы будем использовать известный подход сравнения экспериментального спектра и синтезированного. Дело в том, что относительная интенсивность линий в полосе экспериментального спектра зависит от колебательной и вращательной температуры, а также спектрального разрешения спектрометра (полуширины аппаратной функции) и уширения линий в результате различных процессов.

Расчёт интенсивности линий в молекулярной полосе состоит из трех основных этапов [37-42]. Первый это определение положений линий (частоты излучения ν), которая согласно волновой механике состоит из суммы трех частот для электронного $\nu_{эл}$, вращательного $\nu_{вр}$ и колебательного $\nu_{кол}$ перехода. Каждая из частот определяется как разность соответствующих термов, например, $\nu_{эл} = (T'_{эл} - T''_{эл})$, где штрихом показаны верхнее и нижнее состояние. Разность электронных Термов является константой и определяет положение для случая $v' - v'' = 0-0$ полосы, здесь $v' - v''$, называются продольным и поперечным числом Деландра, которые могут принимать только неотрицательные целые значения 0,1,2.. и обозначают полосу в серии. Также в каждой полосе серии присутствует тонкая структура, аналогично мультиплету атомного спектра, однако линии в ней описываются закономерностью зависящей от констант вращательного и колебательного состояний верхнего и нижнего уровня и номера соответствующей линии. Закономерность в общем случае имеет вид $\nu = c + dm + em^2$, где c, d, e - константы а m - номер линии в серии, которая однако может принимать все целые значения, положительные числа m образуют R - ветвь, а отрицательные P - ветвь. Представление зависимости номера линии m от частоты ν называется параболой Форстрата.

Для вычисления колебательных термов $G(v)$ используются модели ангармонического осциллятора собственные значения волнового уравнения которого даются выражением, которое для удобства сразу переведено в значение терма $G(v) = \omega_e (v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3$, где $\omega_e y_e$, $\omega_e x_e$, ω_e колебательные константы. Для вычисления вращательного тера $F(J)$ можно в приближении усреднения вращательной постоянной при заданном колебательном состоянии используют модель колеблющего ротатора для которого вращательная константа $B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2) + \dots$ и вторая вращательная константа $D_v = D_e - \beta_e (v + 1/2) + \dots$, учитывающая влияние центробежной силы. Зачастую также эмпирически верно соотношения $B_e/\alpha_e = 1.4 \omega_e x_e/\omega_e$ и $D_e = 4B_e^3/\omega_e^4$. Тогда для вращательных термов $F_v(J)$ в заданном колебательном состоянии v верно следующее соотношение $F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$. Важным

обстоятельством является то, что в случае колебательных термов согласно правилу отбора Δv может изменяться только на единицу, из это следует, что при правильном согласовании констант значение уровня v в верхнем и нижнем состоянии идентично значению чисел Деландра, а следовательно нумерация полос сохраняется для всех колебательных переходов. Однако для вращательных термов связь между m и J более сложная, поскольку ΔJ изменяется на единицу согласно правилу отбора только в простейшем случае, когда можно пренебречь орбитальным моментом и спином электронов в молекуле, при этом полный момент всегда будет изменяться либо на ноль либо на единицу. Подводя итог, для определения положений линий в молекулярной полосе используется следующее соотношение:

$$v = v_0 + F'_v(J') - F''_v(J'') \quad (1)$$

На втором этапе каждой из линий в полосе нужно соотнести интенсивность, которая для произвольного электронного перехода будет определяться принципом Франка-Кондона, в нашем случае мы будем использовать заранее рассчитанные коэффициенты $q_{v',v''}$ для соответствующих колебательных переходов отражающие распределение интенсивности в полосе. Также нужно учитывать, что при анализе спектров мы рассматриваем не одну молекулу, а некоторый их набор, каждая молекула в котором имеет собственное вращательно-колебательное состояние для заданного электронного перехода, распределение молекул по таким состоянием можно характеризовать с помощью закона Больцмана, в котором максимум распределения по состояниям ставится в соответствие набор из характерных величин: колебательной и вращательной температуры. Тогда интенсивность линии может быть выражена следующим соотношением:

$$I_{J',J''} = C_{em} \frac{S_{J',J''} q_{v',v''}}{Q_{rot} v'} (v_{J',J''})^4 e^{-F'J'hc/kT_{rot}} e^{-G'v'hc/kT_{vib}} \quad (2)$$

где C_{em} коэффициент излучения, $S_{J',J''}$ фактор Холна-Лондона, $q_{v',v''}$ коэффициент Франка-Кондона, $v_{J',J''}$ колебательный переход волнового числа (v',v'') , Q_{rot} вращательная статистическая функция, F' и G' колебательные и вращательные термы, T_{vib} и T_{rot} колебательная и вращательная температуры.

На третьем этапе для того, чтобы иметь возможность сравнить синтезированный спектр с экспериментальным, необходимо провести свёртку интенсивностей каждой рассчитанной линии синтезированного спектра с аппаратной функцией и уширенным профилем линии, которая в общем виде представляет собой функцию Фойгта, в простейшем случае с учетом только доплеровского уширения являющееся Гауссовой.

В таблице 1-2 приведена таблица необходимых констант для выполнения расчёта для молекулы CN [43].

Таблица 1 - Равновесные молекулярные параметры CN

	$B^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^+$
T_e	25752.0	0.0
ω_e	2162.223	2068.683
$\omega_e X_e$	19.006	13.121
$B_{v(0-0)}$	1.9587206	1.891090248
$10^5 D_{v(0-0)}$	0.659524	0.640771

Таблица 2 - Коэффициент Франка-Кондона $q_{v',v''}$ для CN $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$

$q_{v',v''}$	$v' \rightarrow 0$	1	2	3	4	5
$v'' \rightarrow 0$	3.0180-1	3.2458-1	2.0633-1	1.0111-1	4.2249-2	1.5846-2
1	4.0698-1	9.8937-3	8.2020-2	1.7423-1	1.5362-1	9.4001-2
2	2.2101-1	1.8030-1	1.2707-1	6.3032-6	6.9935-2	1.3039-1
3	6.0849-2	3.0696-1	2.5842-2	1.5671-1	3.6578-2	8.2408-3
4	8.7474-3	1.4660-1	2.7123-1	3.1076-3	1.0646-1	8.4797-2
5	5.9563-4	2.9356-2	2.2167-1	1.8677-1	4.2310-2	4.5322-2

Расчитанный и увеличенный экспериментальный спектр для молекулы CN приведён на рисунке 25.

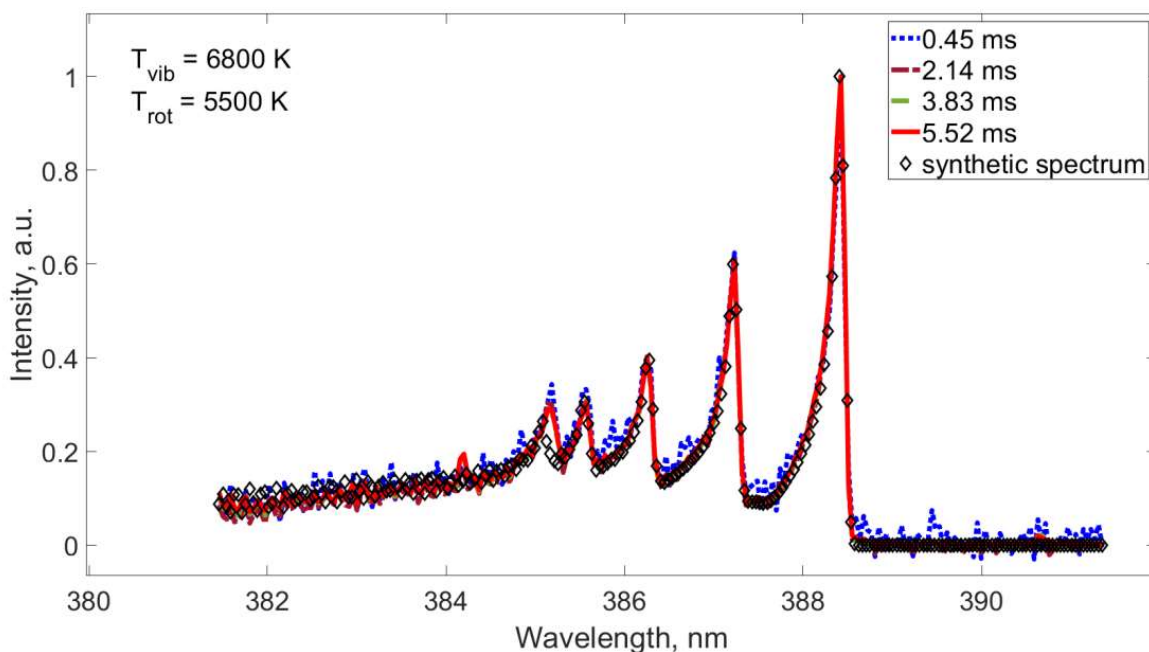


Рисунок 25 - 4 наложенных спектра испускания молекулярной полосы CN в момент времени 0.45, 2.14, 3.83 и 5.52 мс после начала генерации микроволнового излучения и точками представлен расчётный спектр

Из результатов расчёта следует, что в каждый момент времени существования разряда характерные температуры остаются равны друг другу с точностью до аппроксимации экспериментального спектра, которая в данном случае не превышает ± 500 К для каждой из температур. В случае, когда время вращательно-поступательной релаксации меньше времени поддержания разряда и с данными молекулами не происходит химических превращений, верно в приближении постоянного числа молекул в данном объеме наблюдения, что вращательная температура дает верхнюю оценку для газовой температуры среды, а колебательная температура отражает оценку снизу для температуры электронов.

Для того, чтобы сравнить полученный результат с литературными данными необходимо также получить значение концентрации электронов. Нам известно, что толщина плазменного слоя составляет порядка субмиллиметра. Из этих двух результатов мы можем оценить плотность электронов N_e при условии, что глубина проникновения микроволнового излучения δ_e в поверхностный разряд соответствует толщине плазменного слоя:

$$\delta_e = \frac{c}{\omega} \left(-\frac{\frac{N_c}{N_e} - 1 + \sqrt{\left(1 - \frac{N_e}{N_c}\right)^2 + \left(\frac{N_e v}{N_c \omega}\right)^2}}{2} \right)^{-1/2}, \quad (3)$$

$$N_c = \frac{m_e(v^2 + \omega^2)}{4\pi e^2}, \quad (4)$$

Эффективная частота соударений электронов с молекулами газа v без учёта вклада паров металлов можно оценить по формуле [44,45], учитывающей температуру электронов и отношение концентраций компонент газа:

$$v = 2.9 \cdot 10^{-7} N_{N_2} T_e (1 + T_e^{1/2})^{-1} + 1.6 \cdot 10^{-8} N_{O_2} T_e^{1/2} (1 + 4.5 T_e^{1/2}), \quad (5)$$

а также по более простой формуле [46]:

$$v = (5.3 \cdot 10^9 \frac{Hz}{Torr}) P. \quad (6)$$

При наших условиях (при давлении $P = 739$ торр концентрация нейтральных частиц газа $n_a = 2.36 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при соотношении $N_{O_2}/N_{N_2} = 1/4$) мы получаем (Рисунок 26) значение частоты соударений по формуле 3 для двух значений температуры электронов в разряде $v(6500 \text{ K}) = 2.1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и $v(7500 \text{ K}) = 2.3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, а по формуле (4) $v = 3.9 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

При глубине проникновения δ_e от 100 мкм до 1 мм величина электронной плотности N_e плазмы в разряде (рисунок 26), рассчитанная по формуле (4), находится вблизи критической плотности $N_c \approx 4 \times 10^{14}$, и при учете частоты соударений (формулы 5 и 6) может превышать ее и составлять величину около $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

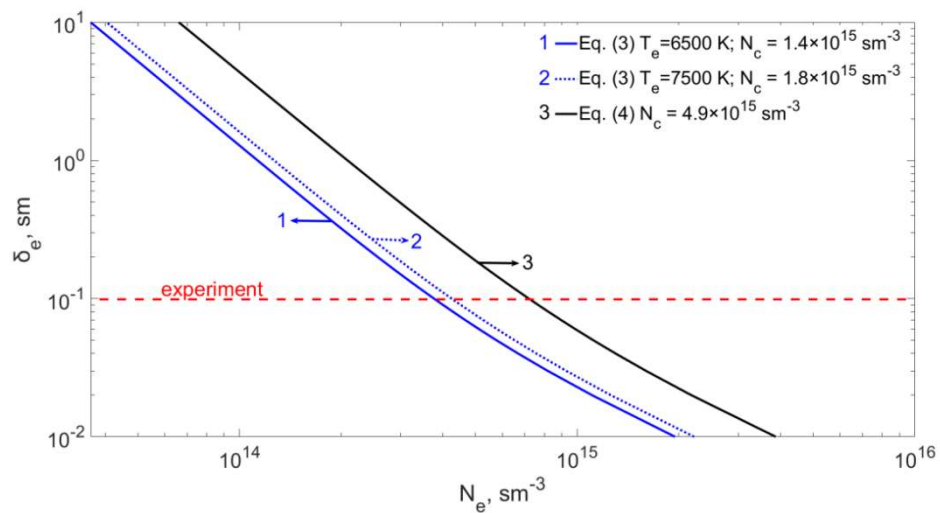


Рисунок 26 - Зависимость глубины проникновения электромагнитного поля от концентрации электронов в разряде

Отметим, что полученная электронная плотность соответствует ранним работам по взаимодействию МПР с диэлектрическими подложками, в которых было указано, что плотность электронов превышает критической величину, следовательно мы можем рассматривать наш случай, как частный случай МПР, который инициируется на самой поверхности мишени. Тогда приведём два важных результата из литературы [47] (рисунок 27), на которых изображена зависимость температуры газа и электронов, а также скорости фронта ионизации в МПР от интенсивности излучения для случая когда разряд инициируется с помощью микроволнового излучения гиротрона с частотой 28 ГГц.

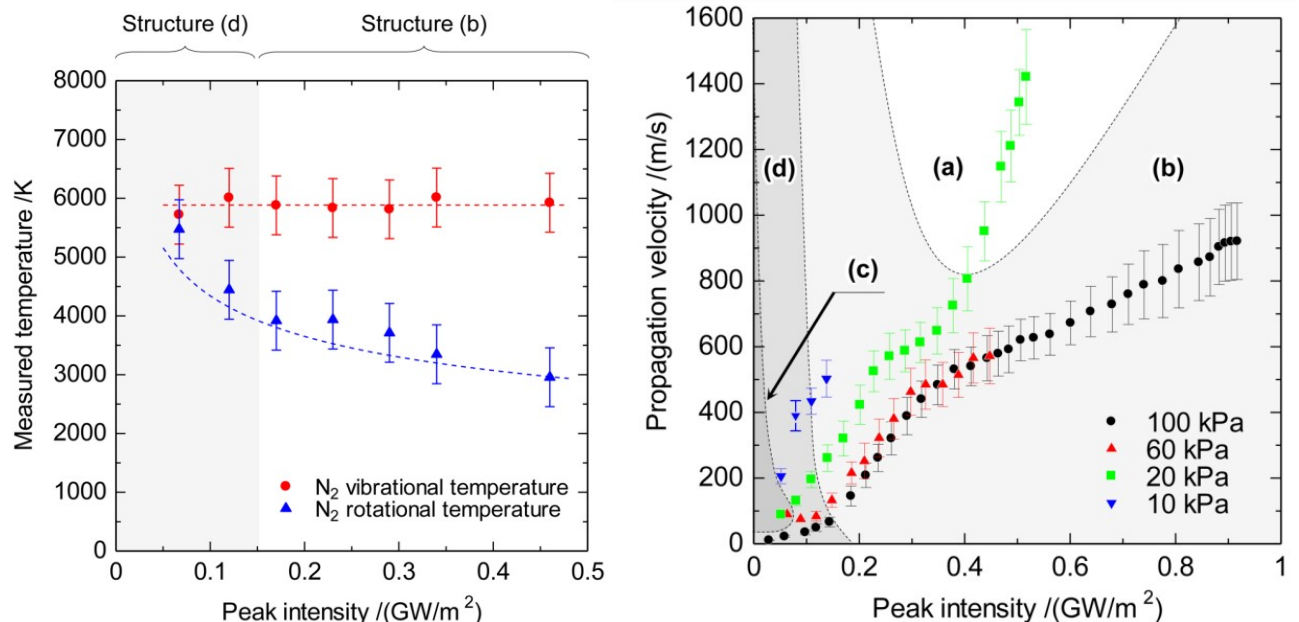


Рисунок 27 - Зависимость температуры газа и электронов и скорости фронта МПР от интенсивности излучения [47]

На рисунке 27 буквами a-d обозначена характерная структура МПР при данной интенсивности излучения и давлении окружающей среды. В нашем случае когда интенсивность составляет менее 0.05 ГВт/м^2 , МПР распространяется диффузионного в виде отдельных плазмOIDных каналов со скоростью менее 100 м/с . При этом чем меньше интенсивность, а следовательно скорость разряда тем выше газовая температура. В таком случае, при разряде на подложке мы имеем предельный случай, когда продольная скорость в направлении СВЧ-импульса равняется нулю, а значит энергия вкладываемая в разряд наибольшая, чем и можно объяснить полученную в нашей работе высокую газовую температуру. Однако при проведении такой аналогии возникает важный вопрос, как мы упоминали в начале, в нашем случае при интенсивности 10 кВт/см^2 и воздушной среде при атмосферном давлении МПР имеет две характерные пространственные области, в которых существенно различаются параметры плазмы. В нашем же случае мы наблюдаем плазменный ореол, а контрагированные нити отсутствуют, хотя они должны быть направлены вдоль вектора напряжённости поля в пучке. При этом мы наблюдаем, что наш разряд на подложке движется в точности в направлении вектора напряжённости при этом имея характерный фронт ионизации. Теперь нетрудно провести обратную аналогию наблюдаемого нами разряда с МПР, в действительности при исследовании разряда в профиль движущиеся ионизационные фронты вдоль вектора напряжённости поля будут являться яркими точками, которые благодаря интегральной съёмке могут восприниматься в виде нитей, которыми они на самом деле могут и не являться.

Однако есть и другая точка зрения, заключающаяся в том, что при иницировании разряда на мишени, мы наблюдаем две области другого вида: одна яркая в области расположения частиц, а вторая распространяющийся ореол, в итоге при спектроскопии мы получаем интегральное спектр из обеих областей, при этом в области частиц могут возникать неустойчивости характеризующийся высокой температурой, как и предполагали наши старшие коллеги в работах по порошкам, в таком случае область вблизи частиц будет аналогична СНС-разряду, вблизи частиц контрагированный разряд приводящий к испарению частиц и являющийся источником УФ для создания начальной ионизации для несамостоятельного разряда в области вокруг них, которая под действие микроволнового поля будет расширяться. Поэтому результаты которые мы получили для параметров плазмы могут соответствовать как неустойчивости вблизи частиц, так и расширяющемуся ореолу. Тем не менее в результате работы были получены важные опорные параметры, которые в дальнейшем могут быть уточнены для каждой из областей разряда. Важно отметить, что полученный результат позволяет рассматривать поверхностный разряд как источник испарённых металлических атомов на протяжении всей длительности импульса, что открывает новые методы для

нанесения биметаллизированных покрытий или по крайней мере расширяет спектр приложений упомянутых в разделе обзора литературы.

Выводы по главе 2.

По результатам работы в данной главе было показано, что в микроволновом пучке импульсного излучения гиротрона со средней интенсивностью более 10 кВт/см^2 можно получить микроволновый пробой в воздухе при атмосферном давлении с образованием плазменного слоя на диэлектрической подложки содержащей металлические включения микронного размера. Благодаря высокой мощности микроволнового излучения удаётся обеспечить высокую интенсивность микроволнового излучения на большой площади, что позволяет наблюдать распространение разряда вдоль поверхности подложки. Также была обнаружена высокая чувствительность разряда к распределению напряжённости микроволнового пучка.

С помощью методов микроволнового детектирования было обнаружено изменение прошедшей через микроволновый разряд микроволновой мощности в разные моменты от начала генерации излучения, а также уменьшение суммарной поглощённой мощности от количества микроволновых импульсов, что было связано с уменьшением концентрации иницирующих центров.

С помощью методов эмиссионной спектроскопии удаётся оценить характерные значения температуры электронов и температуру газовых компонент в разряде на протяжении всей длительности его поддержания. Также в приближении сравнения толщины разряда полученных при видеорегистрации с глубиной скин-слоя для микроволновой плазмы можно оценить плотность электронов в слое. Полученные значения параметров плазмы находятся в хорошем согласии с литературными данными для диффузионно распространяющихся подпороговых микроволновых разрядов в свободном пространстве.

Глава 3. Микроволновый разряд в порошках металлических и диэлектрических частиц

С другой стороны полученные результаты позволяют по новому рассмотреть физико-химические процессы происходящие в порошковых засыпках при их облучении микроволновыми импульсами. Как уже отмечалось в обзоре литературы, предполагалось, что разряд развивается в порошковых порах, однако как указывают результаты выше, разряд в порах должен являться лишь частным случаем, когда распространение разряда в радиальных направлениях ограничено частицами, в случае же свободно насыпанных частиц мы должны наблюдать формирование плазменного слоя по всей поверхности порошковой засыпки, причём плазменный слой сформированный на нижних слоях засыпки должен экранировать верхние слои порошковой засыпки.

Для исследования процесса синтеза частиц в порошковых засыпках использовалась следующая экспериментальная схема (рисунок 28). На пути СВЧ-пучка устанавливался плазмохимический реактор, который состоит из двух блоков. Первый блок представляет собой шестигранник с вырезанными по бокам окнами, и двумя окнами по основаниям для ввода и вывода СВЧ-импульса, данный блок мы будем называть корпусом реактора. В корпус реактора помещается второй блок, состоящий из кварцевой подложки, которая находится в специально держателе, предназначенной для крепления подложки над окном ввода свч излучения в корпусе. На подложку устанавливается кварцевый стакан высотой 12 см. Диаметр подложки 8 см, а стакана 7 см. Боковые окна корпуса используются для визуализации процессов с помощью быстрой камеры, а также для фотодетектора, воспринимающего излучения в диапазоне длин волн от 350 до 550 нм. В нижнее окно СВЧ ввода корпуса направлен световод спектрометра SP-1. В верхнее окно СВЧ вывода корпуса направлен световод SP-2, а также объектив высокоскоростной камеры.

Для распространение микроволнового пучка используется квазиоптический тракт включающий 3 медных шлифованных зеркала, СВЧ-ответвитель и 3 микроволновых датчика Д-407 (выполненные согласно ТУ 3.360.033 РФ), расположенные внутри конусообразных керамических поглотителей. Ответвитель представляет кварцевый куб с расположенной в центре слюдяной четвертьволновой пластинкой, нормаль к поверхности пластинки параллельна поверхности ближайшего зеркала. После выходного окна гиротрона микроволновое излучение отражается от двух зеркал (на рисунке не представлено) и попадает в ответвитель, перенаправляющий малую часть входной мощности импульса (менее 10^{-4} Вт) на верхний микроволновый детектор ответвителя. После прохождения ответвителя микроволновое излучение отражается от параболического зеркала и попадает на нижнюю кварцевую платину реактора, которая расположена на узком участке каустики. При наличии смеси порошков на

нижней пластине часть входящей мощности микроволнового излучения будет отражаться во всех направлениях и лишь малая часть с центральной области порошка будет преимущественно попадать на параболическое зеркало, которое перенаправит это излучение обратно на ответвитель, после которого часть отражённой мощности импульса (менее 10^{-4} Вт) направится на нижний микроволновый детектор ответвителя.

После прохождения нижней кварцевой пластины микроволновое излучение распространяется вдоль реактора и попадает на участок с керамическими поглотителями, в центре которых расположен микроволновый детектор прошедшего излучения со специальной диафрагмой для уменьшения входной мощности микроволнового импульса.

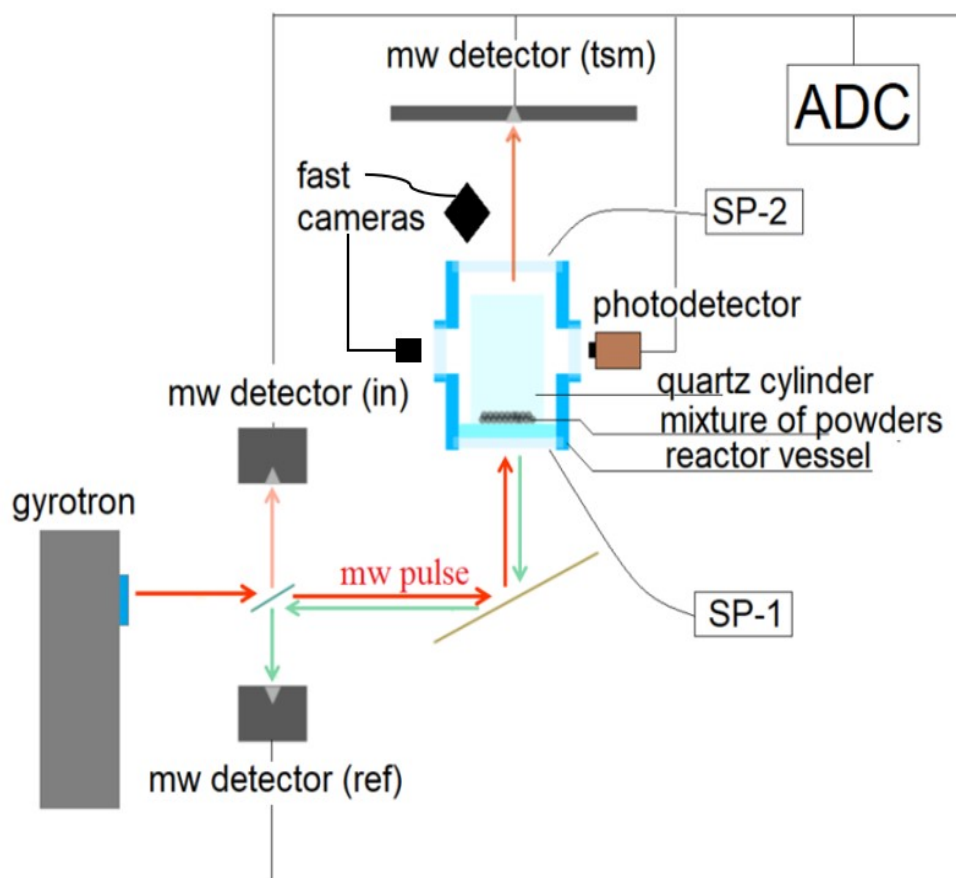


Рисунок 28 - Экспериментальная установка для плазмохимического синтеза веществ при взаимодействии СВЧ-импульса гиротрона со смесью порошков: СВЧ-детекторы, регистрирующие проходящую(in), прошедшую (tsm) и отражённую (ref) мощность излучения, SP-1 и SP-2 — спектрометры, ADC - аналого-цифровой преобразователь

В экспериментах использовалась смесь порошков из металлического алюминия в концентрации 20% от общей массы в 1,54 гр. и порошка оксида алюминия α -фазы. Порошки состояли из частиц микронного размера алюминия (ГОСТ ПА-4, линейный размер частиц от 1 до 100 мкм, чистота 99,5%), и оксида алюминия (номинальный диаметр частиц до 50 мкм, чистота 99,8 %). Форму и размер частиц дополнительно исследовали с помощью сканирующего

электронного микроскопа (EVO 10 from GmbH Zeiss Microscopy (Jena, Germany)) (рисунок 29). Такой выбор обоснован двумя важными факторами: во-первых избежать химических реакций, которые могли произойти, например, в реакциях СВС синтеза, во-вторых алюминий близок по своим теплофизическим свойствам к серебру.

На рисунке 30 приведены изображения развития разряда (вид из бокового окна реактора) в порошковой смеси при первом импульсе. В момент времени 400 мкс мы наблюдаем как вокруг границы порошковой смеси начинает развиваться разряд распространяющийся вдоль поверхности кварцевой подложки. При этом происходит активный нагрев всех частиц контактирующих с этим разрядом, также наблюдается разлёт частиц из приграничных с подложкой областей порошковой смеси. Об этом можно судить по центральной области порошковой смеси, с ней разряд практически не взаимодействует она не разлетается и не светится.

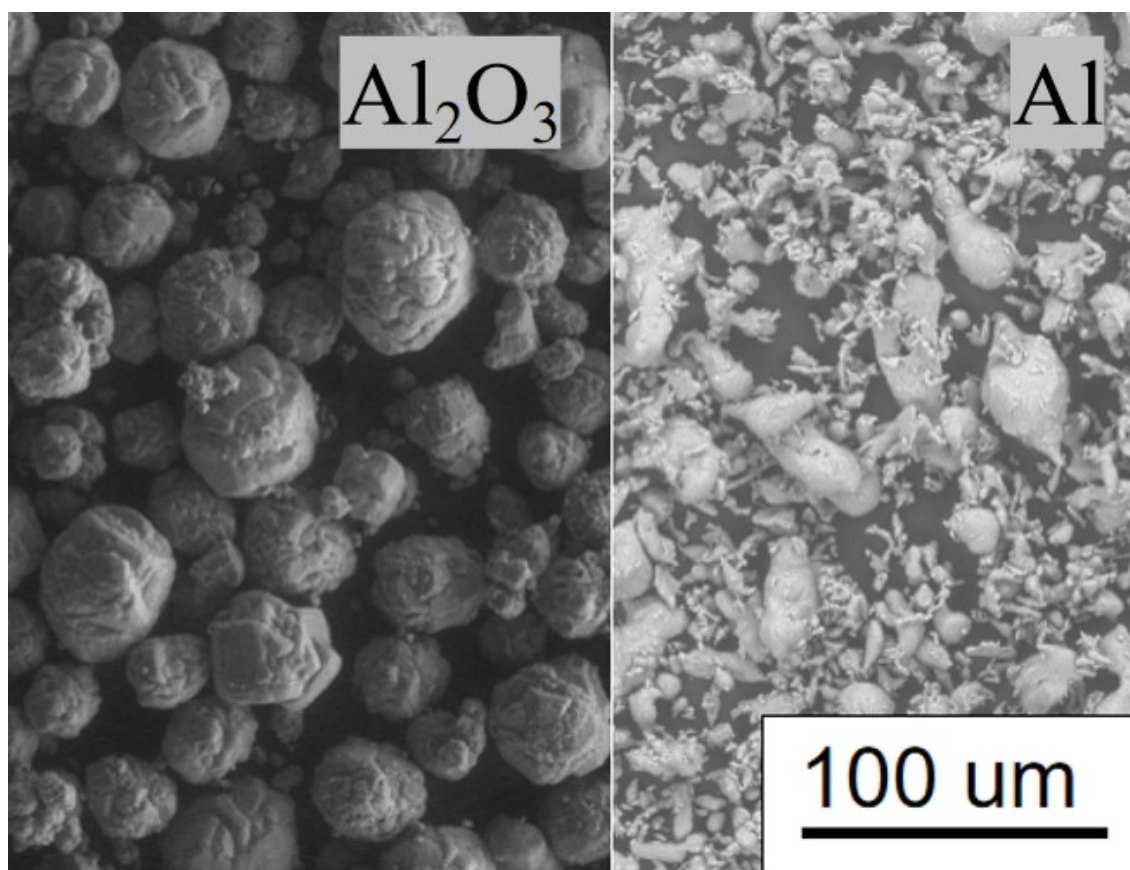


Рисунок 29 - СЭМ изображения исходных частиц алюминия и оксида алюминия в α -фазе

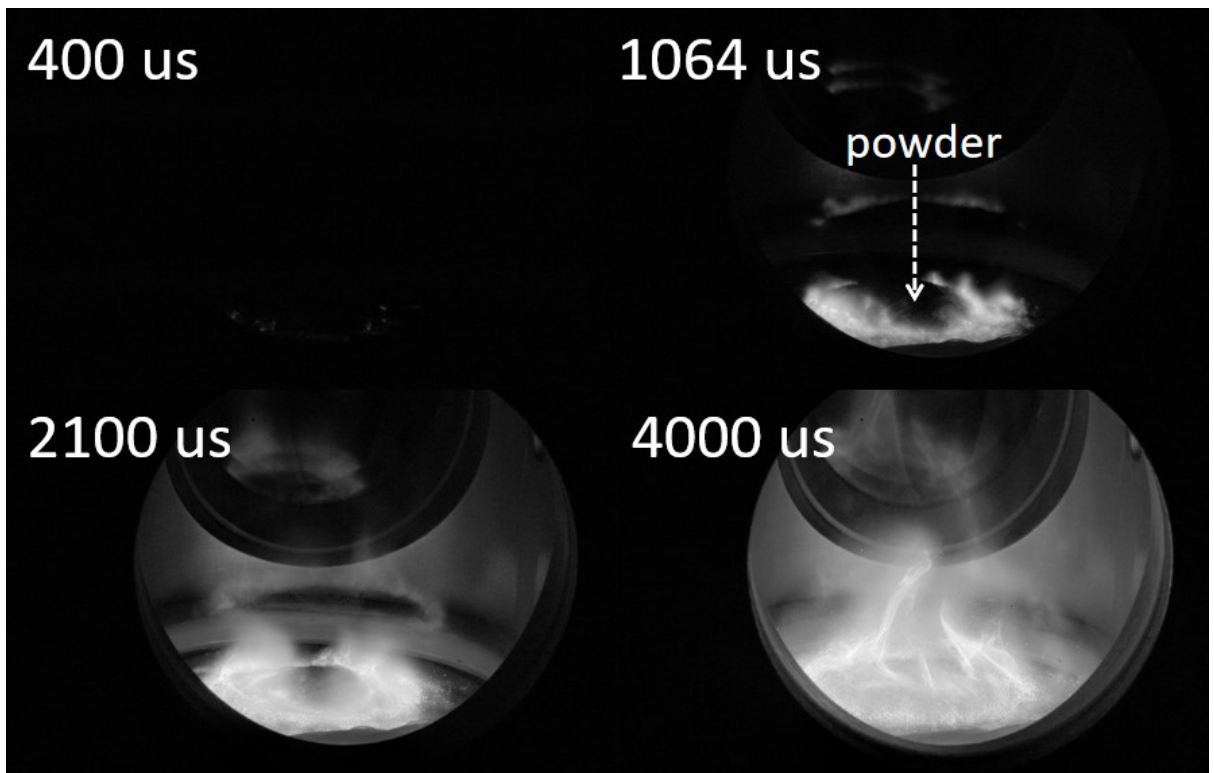


Рисунок 30 - Изображения динамики разлёта частиц и микроволнового разряда

После первого импульса часть порошка разлетается по поверхности подложки, и развитие разряда становится лучше наблюдать сверху. В работе мы использовали цветную быструю камеру с короткими временами экспозиции (500 мкс) и интервалом между кадрами 2 мс. В данной камере отсутствует синхронизация с началом генерации микроволнового импульса, поэтому мы будем обозначать T_0 первый кадр полученный после генерации СВЧ. Из предыдущего результата по спектральному исследованию пробоя металлодиэлектрической мишени мы знаем, что характерный цвет разряда в видимой области будет определяться переходами в испарённых атомах металлов и иметь фиолетово-голубой оттенок, соответствующий линиям который мы обозначаем на рисунках $\lambda < 500$ нм. С другой стороны нагретые металлические частицы и при достижении температуры плавления оксидные частицы будут излучать тепловой спектр в видимом диапазоне, а кроме того будут излучать различные щелочные примеси (NaI, KI) на поверхности частиц, такое свечение мы обозначим как $\lambda > 550$ нм.

В момент инициирования (T_0 , рисунок 31) разряд имеет выраженную пространственную неоднородность: в области расположения порошковой смеси цвет разряда имеет комбинированный оранжево-желтый ($\lambda > 550$ нм) и голубой ($\lambda < 500$ нм) оттенок, в то время как за пределами смеси цвет разряд имеет только голубой ($\lambda < 500$ нм) оттенок. В процессе развития разряда при генерации микроволнового излучения мы можем наблюдать не только распространение разряда по площади микроволнового пучка, но и движение частиц порошка по изменению цвета изображения. После окончания генерации микроволнового излучения мы

можем наблюдать преимущественно оранжево-желтый ($\lambda > 550$ нм) оттенок, что говорит о достаточно быстрой релаксации разряда, менее 2 мс. Также отметим, что практически весь процесс поддержания разряд сосредоточен вблизи подложки с порошками, аналогично случаю с металлодиэлектрической мишенью.

При увеличении экспозиции видеосъемки удаётся также наблюдать движение частиц задолго после окончания микроволнового импульса (более 50 мс). Можно отметить, что разлетающиеся частицы могут оставаться в объёме реактора на протяжении нескольких сотен миллисекунд. В основном такие частицы возвращаются на поверхность подложки, однако они также могут после соприкосновения с кварцевой стенкой стакана закрепиться на ней. Характерное время за которое удаётся определить частицы на изображениях составляет порядка 250 мс, что может быть выбрано как время их радиационного и конвекционного охлаждения.

Суммируя полученный результат, можно сделать следующие важные выводы о процессе взаимодействия разряда с порошком в реакторе. Существуют две характерные области SP-1 и SP-2: первая (SP-1) представляет собой область разряда в частицах порошка у поверхности подложки, а вторая (SP-2) свободный объем реактора, в которой вылетают частицы.

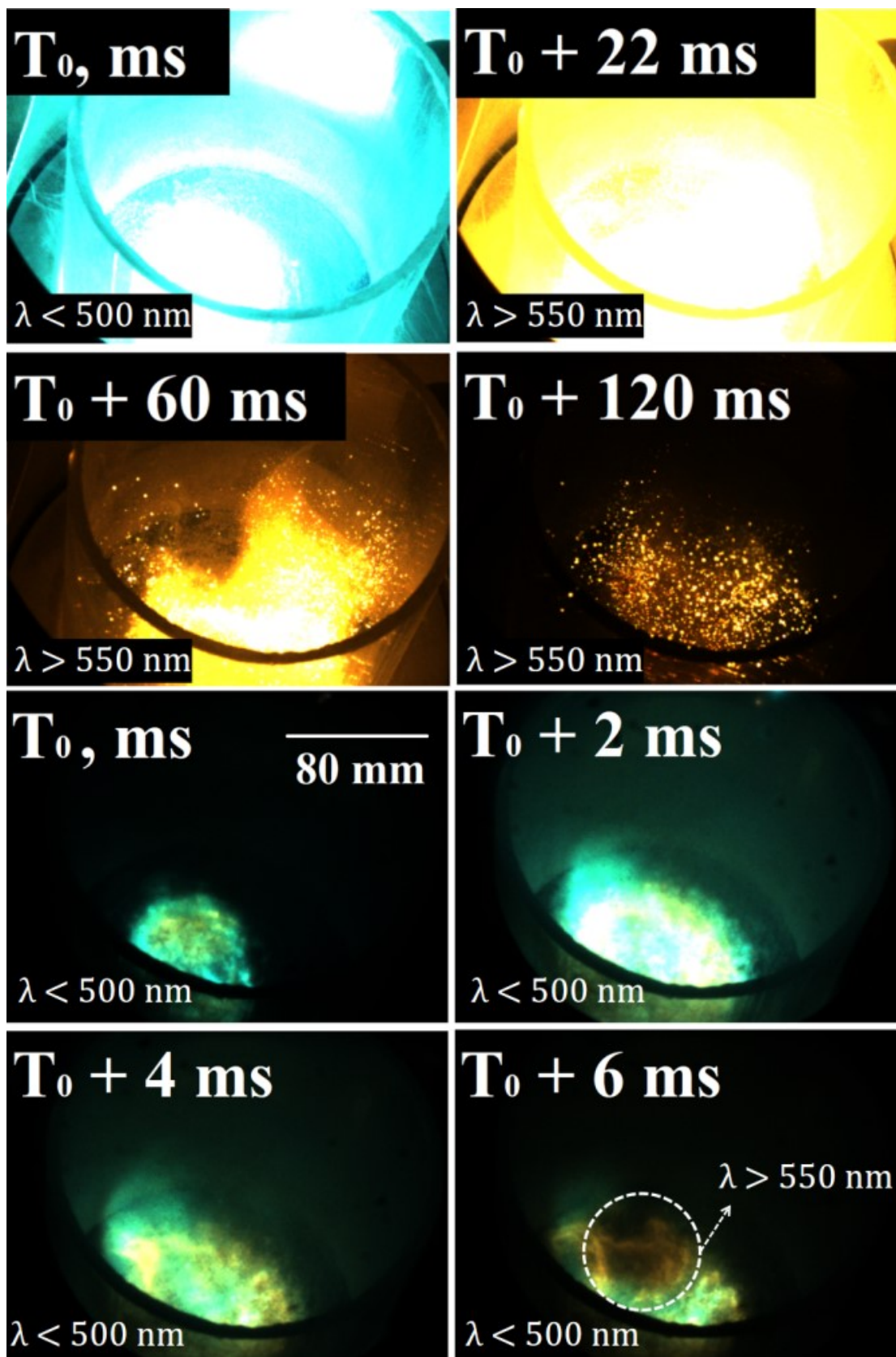


Рисунок 31- Сверху) Светящиеся облако разлетевшихся частиц в воздушной атмосфере (время экспозиции 5 мс) и снизу) развитие разряда над поверхностью порошка во время СВЧ-импульса (Время экспозиции 500 мкс)

Рассмотрим характерные спектры излучения с нижней SP-1 и верхней SP-2 области реактора. В данных экспериментах мы использовали спектрометры с различным интеграционным временем измерения, для SP-1 2.2 мс и 4 мс для SP-2. По аналогии с разрядом на металлодиэлектрической мишени спектр снизу (рисунок 32, SP-1) должен содержать молекулярные полосы (N_2 , O_2 , CN), которые мы не можем однозначно идентифицировать, однако в области длин волн (260 - 320 нм и 380 - 420 нм) можно отметить некоторый набор слабозапрещенных линий, а также линии атомарного алюминия (394 и 396 нм). Также спектр содержит непрерывный континуум и набор щелочных линий, а также набор молекулярных полос (AlO) в диапазоне 450-550 нм. Основной причиной отсутствия молекулярных полос (о природе возникновения AlO будет написано ниже) является наличие большого числа движущихся в объеме реактора микрочастиц, которые нарушают любое возможное равновесие и возбуждение колебательно-вращательных уровней, а единственно возможными линиями является резонансный дублет алюминия (рисунок 24) и щелочных металлов.

В верхней области реактора (рисунок 33, SP-2) молекулярные полосы (N_2 , CN) также не наблюдаются, при этом удаётся идентифицировать атомарные линии алюминия (394 и 396 нм) и атомарные линии щелочных металлов (NaI, KI), а также непрерывный континуум с более высокой Виновской температурой, это можно сразу отметить по положению максимума в каждом из спектров, для SP-2 он находится на 730-740 нм, в том время как для SP-1 в ИК-диапазоне. Также можно отметить более интенсивные по сравнению с Sp-1 молекулярные полосы (AlO) с наличием дополнительных колебательных обертонов второго порядка.

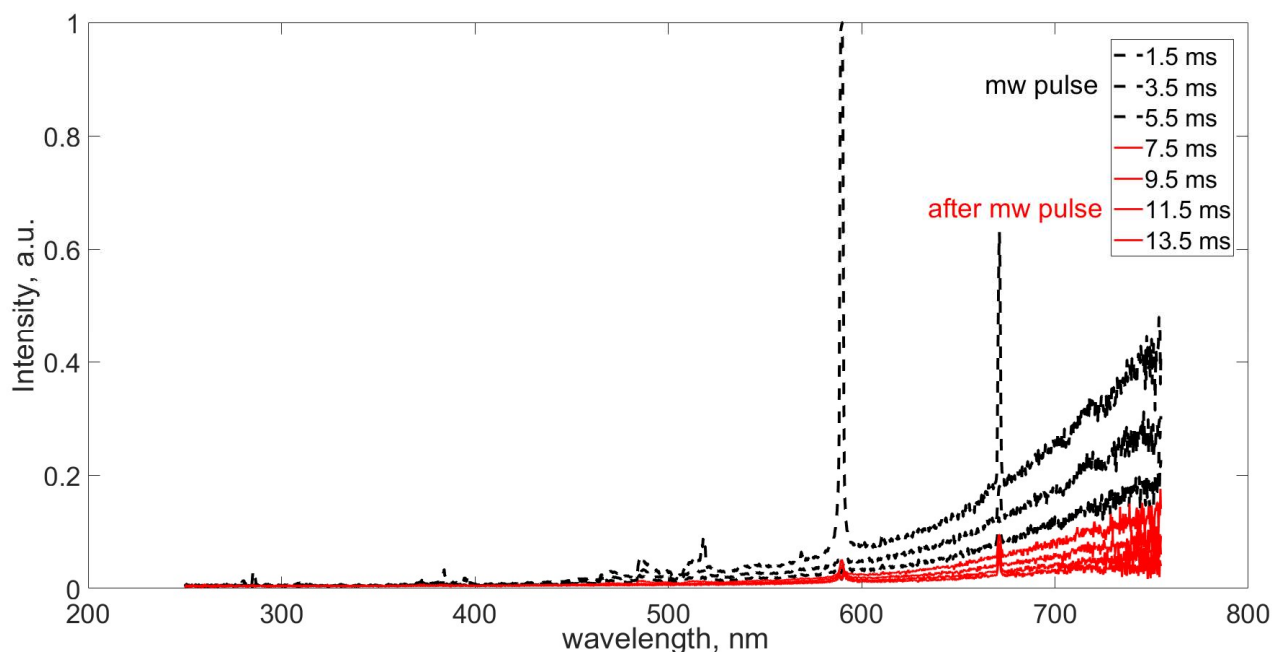


Рисунок 32 - Характерный спектр SP-1 с нижней части плазмохимического реактора

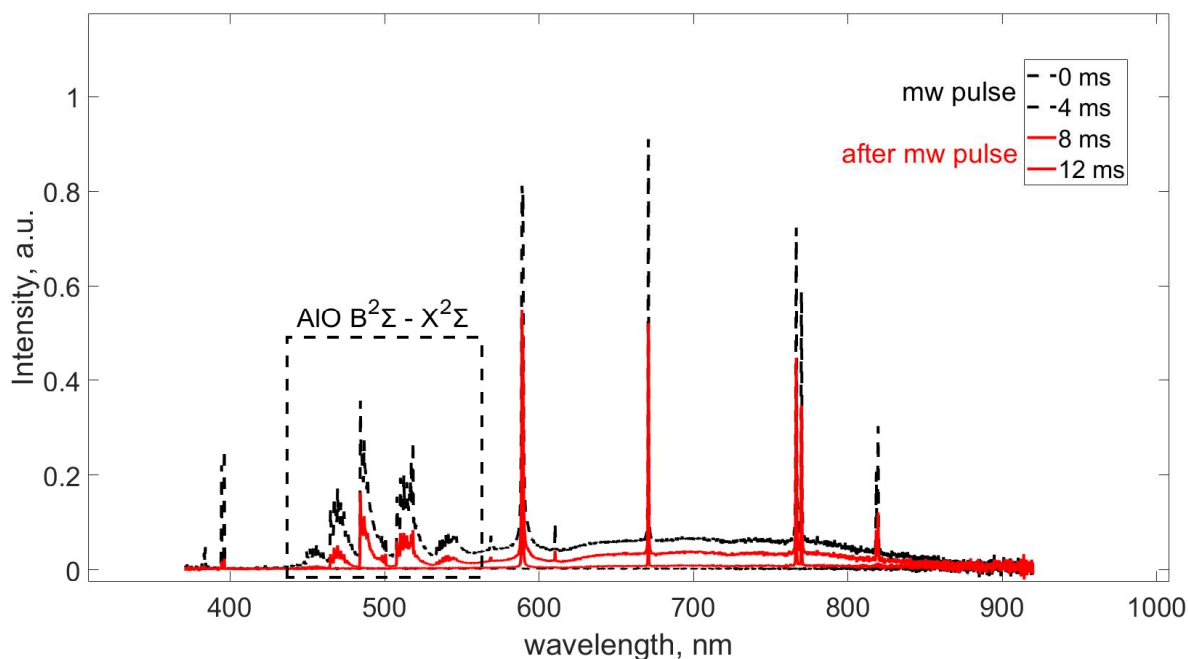


Рисунок 33 - Характерный спектр SP-2 с верхней части плазмохимического реактора

Для оценки температуры поверхности частиц в разлетающемся облаке используется спектроскопический метод Планка. Спектральная интенсивность теплового излучения облака частиц описывается формулой Планка и коэффициентом излучения:

$$I = \varepsilon C_1 \lambda^{-5} / [\exp(C_2 / \lambda T) - 1], \quad (7)$$

где ε спектральный коэффициент излучения, $C_1 = 37418$ Вт мкм⁴/см²; $C_2 = 14388$ мкм К, λ длина волны в мкм, T температура объекта в К. В случае, если максимум температуры объекта попадает в область Вина $C_2 / \lambda T \gg 1$, формула Планка преобразуется:

$$\ln(\lambda^5 I) - \ln(\varepsilon C_1) = -C_2 / (\lambda T). \quad (8)$$

Для металлических частиц можно воспользоваться моделью «серого» тела $\varepsilon(\lambda, T) = \text{const}$. Тогда температура будет определяться наклоном, коэффициентом перед линейным членом для уравнения прямой, аппроксимирующей спектр в Виновских координатах [48].

Пример расчёта температуры приведён на рисунке 34 для случая SP-2 для трех моментов времени 4,8 и 12 мс после начала генерации микроволнового излучения. Ошибка расчёт связана с точностью аппроксимации из-за наличие молекулярных полос (AIO) в расчётной области 400-700 нм, а также расхождением в рассчитанной температуре в данный момент времени в последующих разрядах. Наибольшая температура соответствует первому записанному спектру, что соответствует полностью сформированному разряду. Далее по мере релаксации разряда температура начинает падать, что связано с процессами радиационного и конвекционного охлаждения.

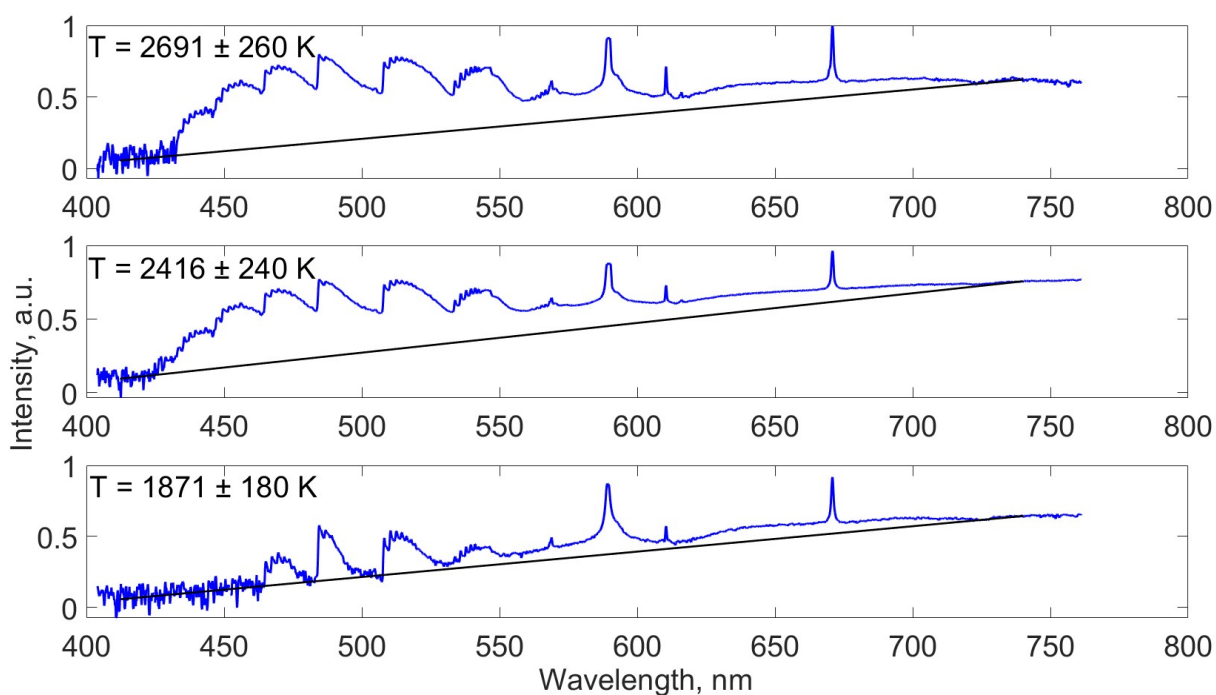


Рисунок 34 - Спектр излучения в области SP-2 и его линейная аппроксимация в моменты времени 4, 8, 12 мс после начала СВЧ-импульса

Для спектрометра SP-1 мы приведём результаты сразу с наложенными сигналами прошедшей СВЧ-мощности и фотодетектора, это сделано, чтобы дважды не представлять одинаковые результаты (рисунок 35).

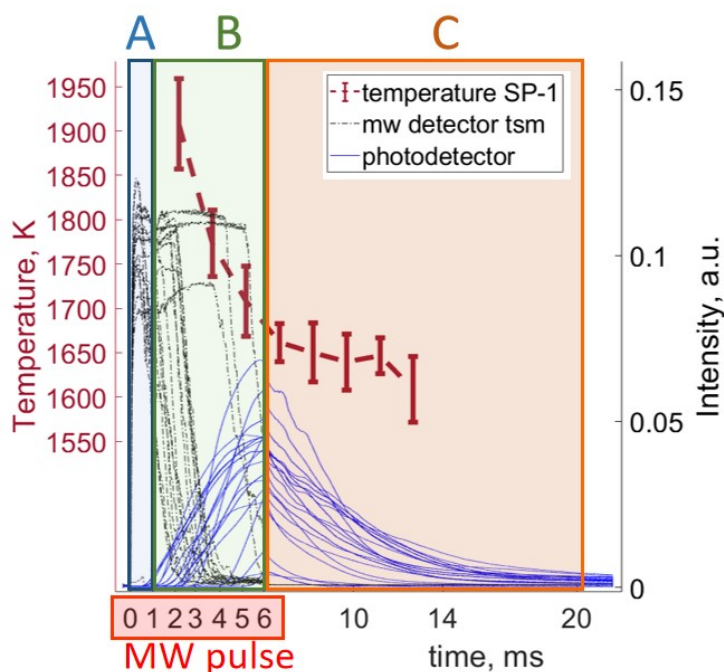


Рисунок 35 - Зависимости от времени интенсивности излучения фотодетектора, прошедшего сигнала СВЧ-детектора (tsm) и температуры поверхности порошковой смеси

Сравнение двух Виновских температур для областей SP-1 и SP-2 показывает их значительное различие. Для частиц в объеме реактора (SP-2) максимальная температура

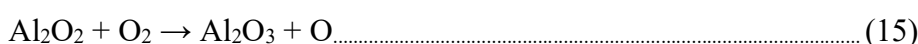
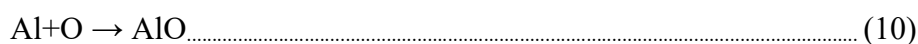
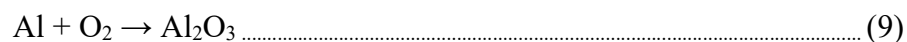
составляет 2700 К при максимальной температуре частиц в порошковой засыпке (SP-1) 1950 К. Температура SP-1 также убывает с течением времени, в том числе и в момент поддержания разряда. Из данного обстоятельства следует, что существует процесс, который охлаждает частицы больше темпа их нагрева, что в случае стационарно поддерживаемого разряда при естественной конвекции может быть только их унос из области разряда. При этом из-за того, что в объеме реактора температура частиц выше также следует, что кроме основного источника нагрева частиц (разряда) у поверхности подложки, в объеме реактора существует дополнительный механизм, позволяющий нагревать частиц до более высоких температур. Наиболее вероятным в таком случае является рассмотрение химических реакций металлических частиц. Мы можем предполагать, что после нагрева частицы в плазменном разряде взлетают и попадают в сильно окислительную среду (воздух), в котором за короткие времена может произойти их воспламенение [49-51], в таком случае температура будет превосходить температуру плавления оксида.

Сравним полученные температуры T_{SP-1} и T_{SP-2} с характерными температурами фазовых переходов для каждого сорта частиц в порошке [52]:

$$T_{m-Al} = 933 \text{ K} < T_{SP-1} = 2000 \text{ K} < T_{m-Al_2O_3} = 2317 \text{ K} < T_{SP-2} = 2700 \text{ K} < T_{ev-Al} = 2792 \text{ K} < T_{ev-Al_2O_3} = 3253 \text{ K}.$$

По сравнению характерных температур находящиеся на поверхности подложки частицы должны представлять слабо морфологически изменённые оксидные частицы и расплавленные частицы алюминия.

Вначале рассмотрим воспламенение и горение алюминия, для этого приведём несколько литературных данных о зависимости температуры и длительности горения от размера частиц при нормальных условиях. По литературным данным характерный спектр горения частиц алюминия представляет собой излучения интермедианта AlO в промежуточных реакциях горения [53]:



В нашем случае мы идентифицируем спектр двухатомной молекулы AlO соответствующий переходу $V^2\Sigma - X^2\Sigma$ на длинах волн 450 - 550 нм. Мы решили характеризовать длительность горения с помощью изменения интенсивности излучения молекулы AlO в объеме реактора, для

этого мы использовали фотодетектор с частотой дискретизации 10 МГц, перед которым устанавливался фильтр вырезающий полосу от 350 нм до 500 нм. Соответствующие результаты приведены на рисунке 35 (синий график). Максимальному времени горения частиц соответствует область С, характерное время спада сигнала фотодетектора составляет 20 мс. Также этому времени соответствует отсутствие молекулярных полос в спектральных измерениях. Задержка перед ростом интенсивности на фотодетекторе соответствует от 1 до 3 мс, тогда максимальное время горения частиц составляет 25 мс. Таким образом, учитывая, что размер частиц в эксперименте варьируется от микронного до 100 мкм, мы получаем из литературных данных [54] (рисунок 36) характерное время горения от десятков микросекунд до десятков мс, что находит хорошее соответствие полученным результатам.

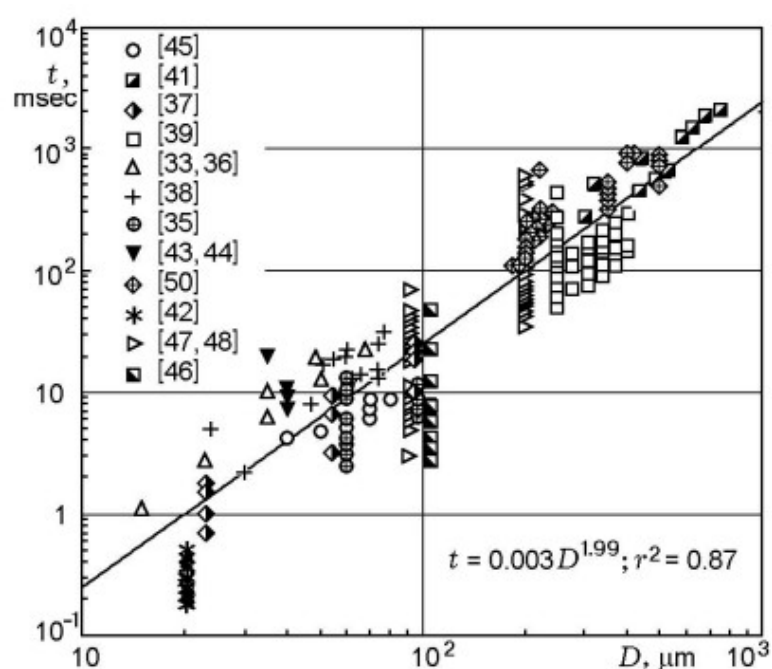


Рисунок 36 - Зависимость времени и температуры горения частиц алюминия от диаметра [54]

Теперь необходимо оценить характерную температуру пламени частиц, здесь нужно внести важное замечание, для микронных частиц алюминия реализуется парофазное горение, т.е. фронт волны горения распространяется на некотором расстоянии от поверхности частицы, отсюда следует, что температура поверхности частицы и пламени будет различна, а следовательно мы не можем использовать значение Виновской температуры и должны применять подход основанный на вычислении температуры по молекулярным полосам. Однако для использования алгоритма описанного выше (глава 2), необходимо скорректировать экспериментальный спектр, вычесть непрерывный континуум на котором находятся молекулярные полосы AlO. Пример экспериментального спектра с вычетом континуума и

синтезированного спектра полосы АЮ для момента времени 4 мс и 8 мс представлены на рисунках 37. Для расчета принимаются следующие параметры [55] (таблица 3-4).

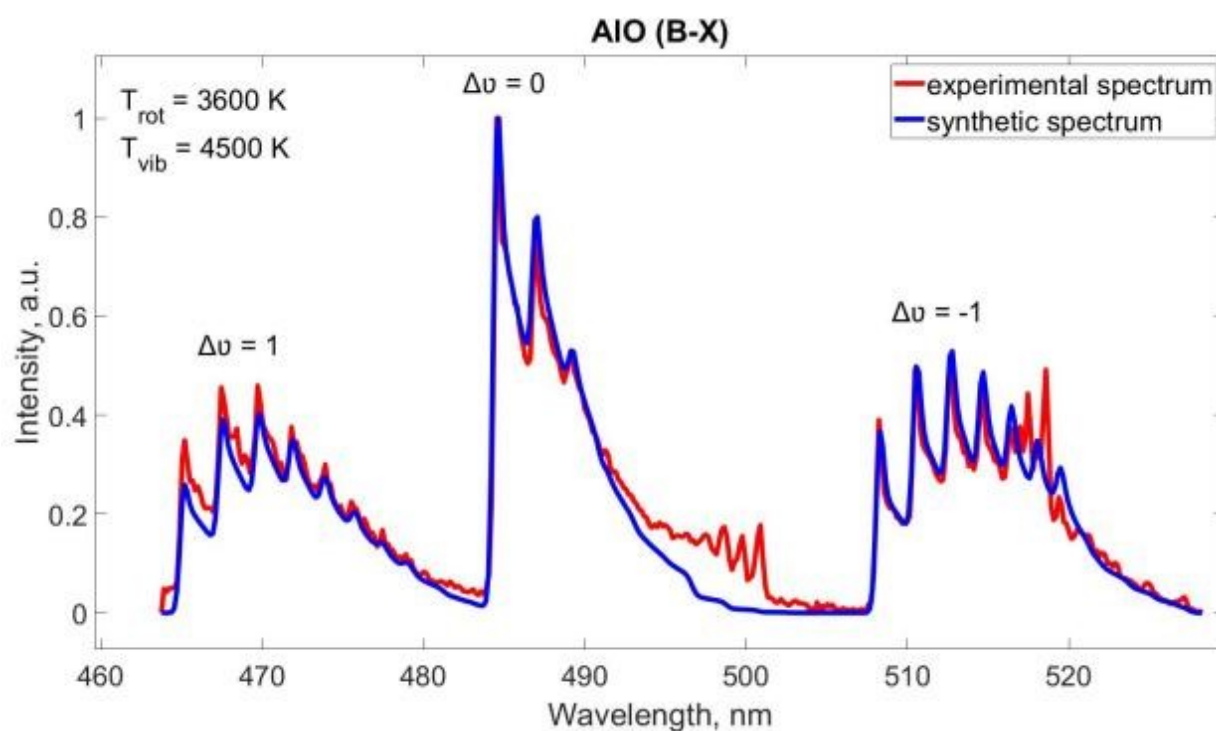
Таблица 3 - Равновесные молекулярные параметры АЮ

	$B^2\Sigma^+$	$X^2\Sigma^+$
T_e	20688.8	0.0
ω_e	870.5	979.5
$\omega_e X_e$	3.67	7.02
B_e	0.604141	0.644141
$10^2 \alpha_e$	0.411	0.583
$10^5 D_e$	0.117	0.13

Таблица 4 - Коэффициент Франка-Кондона $q_{v',v''}$ для АЮ $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$

$q_{v',v''}$	$v' \rightarrow 0$	1	2	3	4	5	6
$v'' \rightarrow 0$	0.722	0.243	0.032	0.0019	2.990-5	6.949-8	7.678-9
1	0.227	0.335	0.352	0.077	0.006	0.0001	2.918-7
2	0.043	0.302	0.131	0.384	0.126	0.012	2.4-4
3	0.006	0.095	0.296	0.036	0.0373	0.171	0.020
4	0.0006	0.018	0.140	0.253	0.003	0.342	0.211
5	0.0001	0.0030	0.037	0.171	0.197	0.002	0.304

Ошибка аппроксимации связана с возбуждением высоких колебательных уровней молекулы АЮ для которых в литературе не удаётся найти соответствующие константы для выполнения точного расчёта.



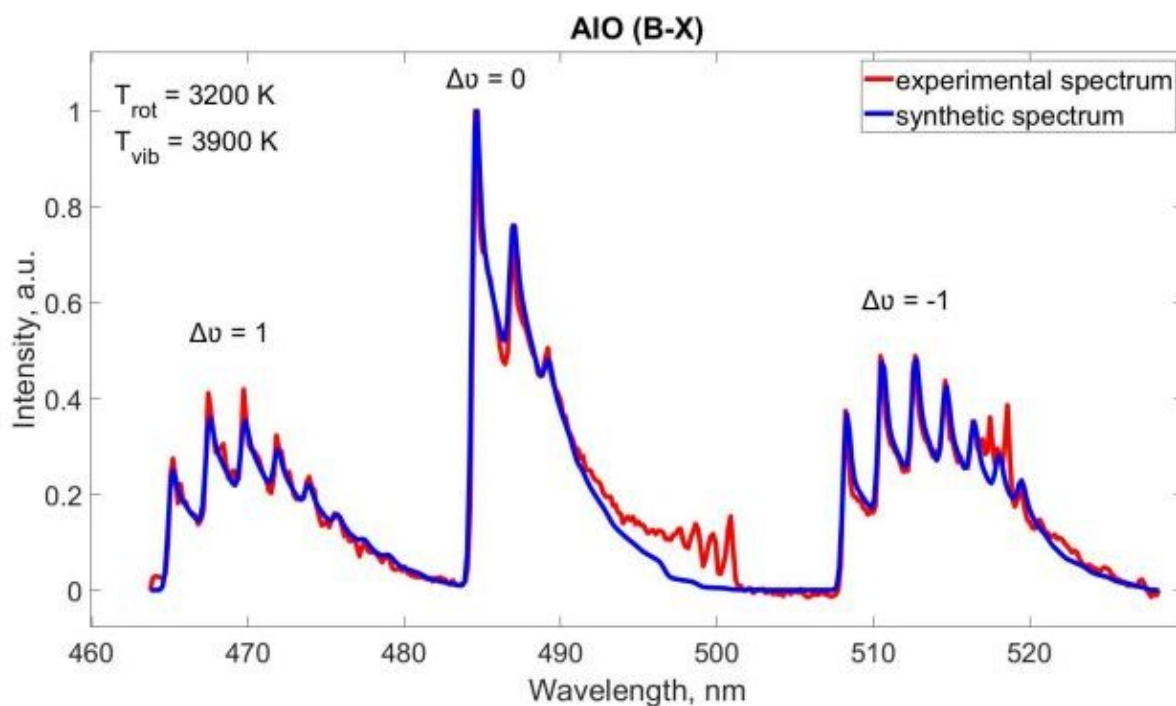


Рисунок 37 - Зарегистрированный и рассчитанный спектр излучения AlO с помощью SP-2 во время (сверху) и после (снизу) генерации излучения

Характерные значения вращательной температуры лежат в диапазоне от 3000 до 3700 К, что также находит хорошее согласие с литературными данными для которых температура находится в диапазоне от 2700 до 3500 К. При этом температура пламени как и необходимо находится ниже температуры поверхности частиц (рисунок 38).

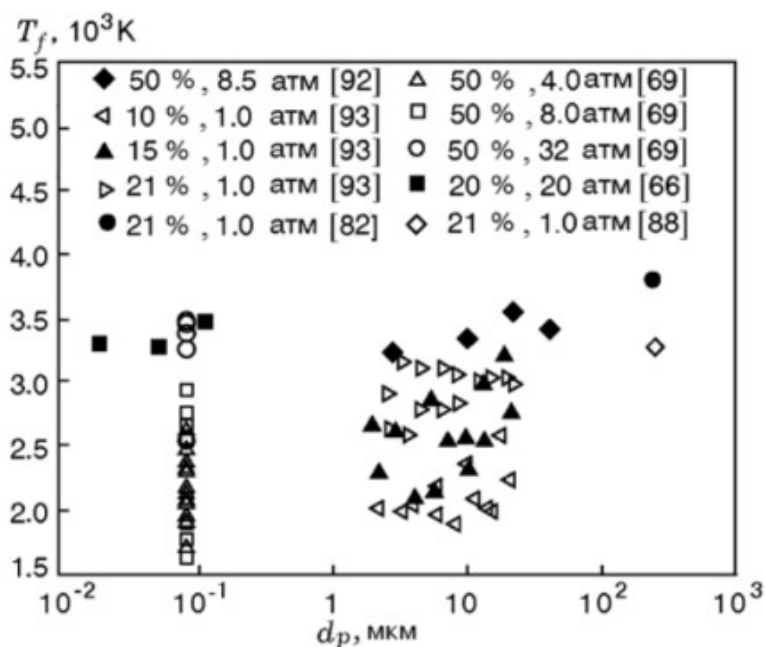


Рисунок 38 - Зависимость времени и температуры горения частиц алюминия от диаметра [54]

Теперь рассмотрим характерные продукты реакций происходящих в реакторе, для этого проведём исследование частиц осевших на кварцевых стенках (рисунок 39). Для этого мы использовали метод сканирующей электронной и оптической микроскопии. Было обнаружено несколько типов частиц: сложные агломераты оксидных частиц на поверхности которых присутствуют металлические микровключения и шарообразные прозрачные оксидные частицы.

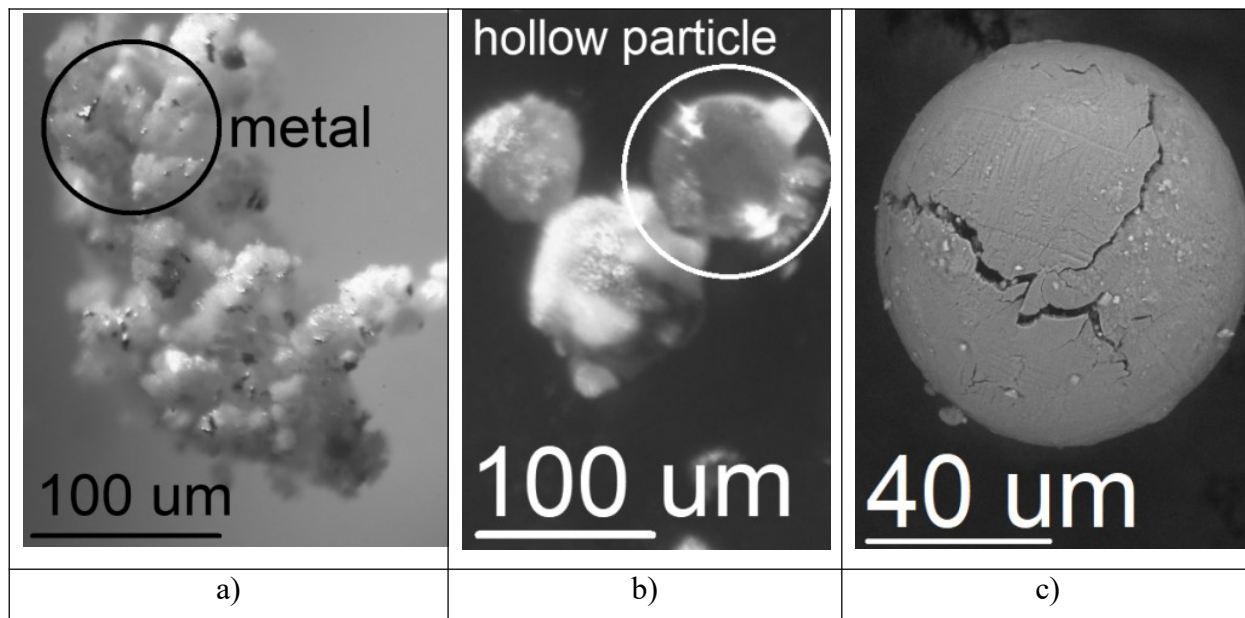


Рисунок 39 - а) Оптическое изображение синтезированных частиц после проведения эксперимента б) СЭМ-изображением и с) Оптическое изображением сгоревших частиц алюминия обнаруженные в продуктах синтеза

Шарообразные частицы являются продуктами сгорания, во-первых частицы являются полыми, а следовательно мы наблюдаем только оболочку на поверхности которой находятся характерные трещины, во-вторых на многих прозрачных частицах наблюдаются оксидные шапочки, которые образуются при воспламенении частицы. Для того, что частица загорелась необходимо расплавить внешнюю защитную оксидную оболочку, которая благодаря силам поверхностного натяжения при ее расплавлении собирается в оксидную шапочку. Кроме того данный тип частиц отличается от исходных оксидных частиц Al_2O_3 , которые в большинстве представлены в виде крупных агломератов.

Агломераты частиц являются продуктом мультифазного нагрева металлических и диэлектрических частиц при участии микроволнового разряда, влияние которого на образование такого продукта до конца не изучено, кроме очевидного теплового эффекта.

Рассмотрим процесс синтеза частиц с точки зрения поглощения микроволнового излучения в порошковой смеси, для этого на рисунке 35 приведены 20 последовательных сигналов с микроволнового детектора прошедшей мощности. Мы разделили процесс на три фазы: фаза А - инициирование разряда, фаза Б - формирование разряда, фаза С - окончание микроволнового импульса. Падение сигнала детектора связано с инициированием разряда в порошковой смеси.

При первом импульсе в порошковую смесь задержка инициирования импульса минимальна и составляет менее 50 мкс, но постепенно она растёт и для 20 импульса инициирование уже не происходит. При этом если сравнить падение сигнала СВЧ-детектора и фотодетектора, то можно отметить, что между ними также наблюдается задержка, которая составляет порядка 500 мкс. Также важно отметить, что по результатам вычислений температура в этот момент имеет максимальное значение. В дальнейшем разряд начинает расширяться по площади микроволнового пучка, при этом интенсивность излучения растёт, а температура падает. Это падение можно объяснить разлётом частиц из области нагрева, таким образом по мере удлинения импульса количество вылетающих частиц увеличивается, при этом время их нагрева уменьшается. После окончания СВЧ-импульса порошок на подложке начинает относительно медленно остывать из-за малой теплопроводности оксидных частиц, а на фотодетекторе продолжает регистрироваться интенсивное излучение связанное с горением частиц. Металлические частицы поднятые в объём реактора начинают воспламеняться с выделением дополнительной энергии.

Выводы по главе 3.

Основными результатами данной главы является экспериментальное подтверждение воспламенения металлических алюминиевых частиц после взаимодействия микроволнового излучения с инициированием микроволнового разряда в порошковой смеси металлических и диэлектрических частиц.

Были рассчитаны характерные температурные режимы микрочастиц в зоне поддержания микроволнового разряда и в объёме окислительной воздушной среды. Определены их спектральные характеристики, установлены механизмы появления молекулярных полос, а также рассчитаны температура частиц, пламени и длительность горения алюминиевых частиц, проведено сравнение с литературными данными.

Подводя итог данной главы можно отметить, что даже в случае порошковых смесей в которых не наблюдается взаимных химических реакций взаимодействие микроволнового импульса с частицами имеет сложный характер и приводит к образованию нескольких видов продуктов. При этом если мы рассматриваем металлодиэлектрические частицы как основной продукт, сгоревшие алюминиевые частицы будут являться примесью, а сам процесс горения негативным фактором влияющим как на синтез полезных частиц, так и на условия инициирования разряда, поскольку будет уменьшать количество металлической фазы в порошковой засыпке.

Глава 4. Влияние поглощения микроволнового излучения большой мощности на микроволновой пробой в порошках металлических и диэлектрических частиц

Разнообразие происходящих физико-химических процессов при взаимодействии микроволнового излучения с порошковыми засыпками может быть расширено, если окажется, что поглощение энергии микроволнового излучения без инициирования разряда может приводить также к значительному нагреву частиц. Предпосылкой для такого предположения являются работы наших коллег из ИПФ РАН в которых с помощью микроволнового излучения на частотах 28 ГГц и 2.8 Гц происходит спекание порошковых засыпок металл-диэлектрик [56-59]. В этих работах было показано, что при достаточной интенсивности микроволнового излучения от 10 - 20 кВт/см² может происходить нагрев металлических частиц никеля и меди до температуры плавления за времена менее 100 мс. Кроме того, в ИПФ РАН были предложены новые подходы к расчёту нагрева частиц в микроволновом поле, которые были апробированы в экспериментах. Одним из наиболее интересных подходов к расчёту поглощения микроволнового излучения является учёт диэлектрических плёнок, которые способны значительно изменять распределение напряжённости электрического поля в частице.

Например, в работе [56] выполнен расчёт поглощения для микрочастицы кремний диаметром 1 см с диэлектрическими свойствами $\epsilon = 12 + i9400$ при $T = 1000$ °С с учётом наличия нанооксидной плёнки. В приведённой работе было использовано решение Ми для однородной частицы, диэлектрические свойства которой были заданы с помощью приближения эффективной частицы, в котором происходит усреднение диэлектрических свойства металлического ядра и оксидной оболочки с учётом отношения их объемов в частице. Из распределения напряжённости в частице для случаев с толщиной оксидной пленки 2 мм и 5 мм (рисунок 40), следует, что рост поглощения микроволновой энергии, который пропорционален квадрату напряжённости, увеличивается в 100 раз, что может приводить к их существенному нагреву.

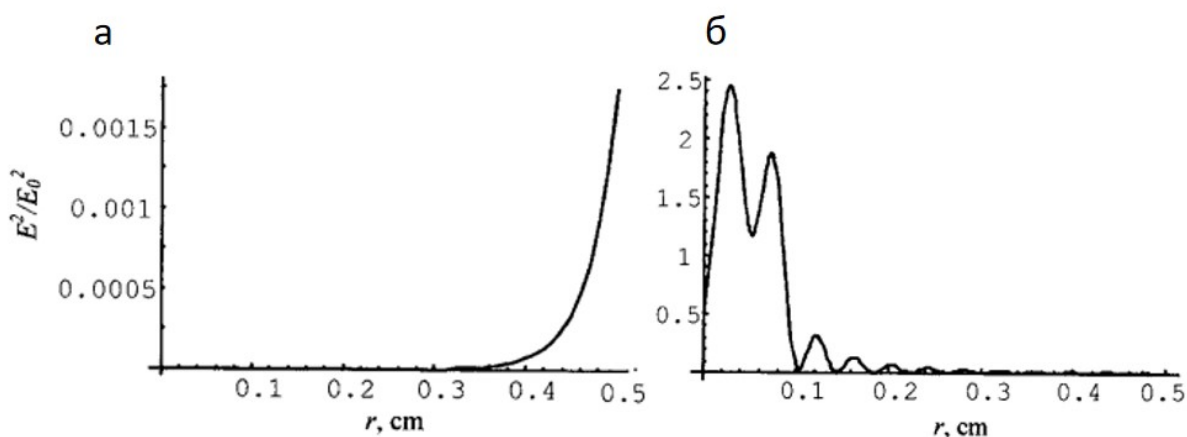


Рисунок 40 - Распределение квадрата электрического поля для частицы кремния с толщиной оксидной оболочки а) 2 мм и б) 5 мм для частоты излучения 30 ГГц

Соответственно, в наших экспериментах данное обстоятельство также необходимо проверить, поскольку любой нагрев частиц за счет микроволновой энергии будет влиять на интенсивность теплообмена частиц с плазмой. Также важность исследования поглощения СВЧ-мощности связана с вопросом инициирования разряда. Дело в том, что на данный момент не существует общепринятой модели микроволнового пробоя в порошковых засыпках и металлодиэлектрических мишенях. За многие годы исследования проблемы микроволнового пробоя на металлических частицах помещённых в диэлектрик было рассмотрено много гипотез, основные из которых это наличие инжекционных токов в частицах на контактах металл-диэлектрик, металлические частицы как усилители напряжённости электрического поля и тепловая модель, аналогичная испарительной модели лазерного пробоя на металлодиэлектрических мишенях.

Для этого мы исследуем микроволновый нагрев на примере порошковой смеси из частиц оксида алюминия и металлического алюминия. Выбор данной смеси был по аналогичным причинам из главы 3, кроме того для частиц алюминия удаётся приобрести достаточно обширную выборку порошков с различными размерами, что далее позволит нам более детально провести сравнение эксперимента и теории.

В начале было проведено экспериментальное исследование, для этого был выбран бесконтактный метод определения температуры частиц с помощью быстрой тепловизионной камеры при их микроволновом нагреве. Это связано с тем, что мы не можем в экспериментах использовать контактные методы измерения, например, на термопаре будет наблюдаться инициирование разряда. Тепловизионная камера, позволяет определять пространственное распределение температуры частиц в диапазоне от 0 до 900 К на длинах волн от 6 до 10.6 мкм.

Для этого была разработана простая схема эксперимента (рисунок 41), которая состоит из держателя (1), который служил оснасткой для образцов в микроволновом тракте, в котором

распространялся микроволновый пучок. На держатель устанавливалось кварцевое стекло - подложка (2) на которую высыпался образец - порошковая смесь (3). В наших экспериментах для распространения пучка используется набор зеркал, а не волновод, поэтому система является открытой с точки зрения наблюдения за процессами в порошковой засыпке, что позволяет нам размещать тепловизор в любой удобной точке пространства вокруг образца. В данных экспериментах тепловизор располагался на расстоянии 50 см от образца, что было необходимо из-за большого фокусного расстояния тепловизора под углом порядка 75 градусов к плоскости подложки для образцов. Наклон тепловизора был необходим, чтобы его корпус не попадал в область распространения микроволнового пучка.

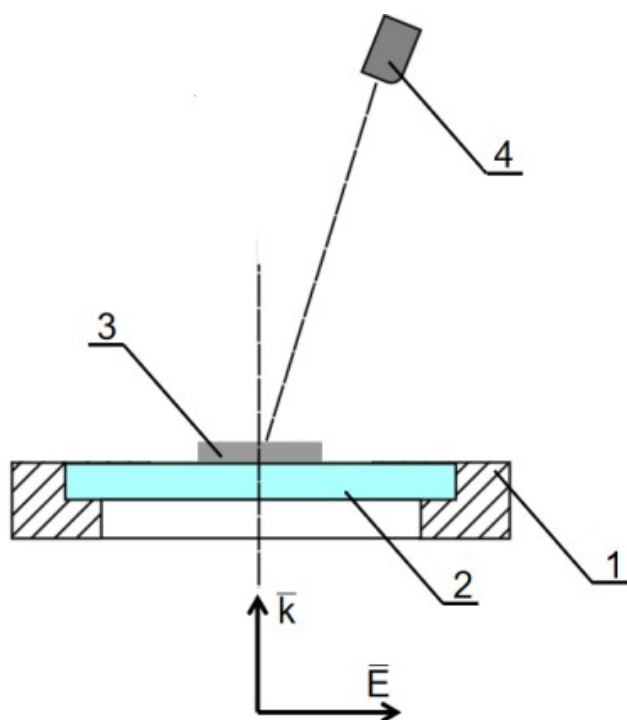


Рисунок 41 - Принципиальная схема:

1 - тефлоновое кольцо, 2 - кварцевая подложка, 3 - порошковая смесь, 4 - тепловизор

Режимы облучения подбирались таким образом, чтобы обеспечить энерговыход в порошковую смесь меньше пробойной среднеквадратичной величины напряжённости поля необходимой для инициации поверхностного разряда.

Тепловизионная камера работала с частотой 125 Гц, что позволяло получать интегральные карты распределения температуры порошковой засыпки каждый 8 мс, при этом режим записи изображения был настроен таким образом, чтобы записывать только максимальную температуру для каждого кадра. Экспериментальное значение температуры является максимальным значением температуры на протяжении всей записи, это связано с тем, что тепловизор не был синхронизирован с началом СВЧ-импульса, а также с его внутренним временем расчёта температуры. Тем не менее в процессе эксперимента темп охлаждения имел

линейный вид, следовательно, даже при некотором времени после нагрева было возможно установить температуру сразу после микроволнового импульса. В экспериментах мы использовали несколько типов алюминиевых частиц, которые приведены в таблице 5. Массовая концентрация между металлическими и оксидными частицами составляла 1 к 10 при общей массе смеси в 1 гр, что было также необходимо, чтобы избежать инициирования разряда. Порошковая смесь располагалась на кварцевой подложке, толщина смеси составляла порядка 5 мм при диаметре 4 см для всех образцов.

Таблица 5 - Описание образцов используемых в эксперименте

Номер образца	Размер частиц (2а), мкм	Коммерческое название	Тип частиц
1	50<	Для хроматографии (Марка В)	сферические
2	10<	ASD-6	сферические
3	30<	ASD-4	сферические
4	250<	РА-2	смешанный
5	450<	РА-3	смешанный

Для экспериментов был выбран режим генерации излучения при котором средняя напряжённость поля E_{rms} в пучке составляла 1.8 кВ/см и длительности 1 мс.

Для каждого из порошково проводилась серии из 4 последовательных импульсов. Вначале был рассмотрен 100% смеси порошка оксида алюминия, характерный нагрев частиц составил от 1 до 2 градусов, что лежит в области погрешности измерения тепловизора. Кроме того было обнаружено, что на поверхности порошковой смеси температурная карта представляет собой набор концентрических окружностей, на рисунке 42 более светлым оттенком обозначено более высокая температура. Таким образом нагрев диэлектрических частиц мал и на нагрев металлических частиц влиять не будет. Для остальных порошковых смесей результаты нагрева приведены на рисунке 45, вместе с результатами теоретического расчёта.

Также стоит отметить, что добавление металлических частиц создает эффективные центры поглощения микроволнового излучения несмотря на существенную разницу между средним размером частиц и длиной волны падающего микроволнового излучения. Можно также отметить, что количество центров поглощения для образцов 2-3 больше чем для образцов 4-5, что в первую очередь связано с меньшей объемной концентрацией частиц в порошковой засыпки, так как порошки были смешаны в одинаковых массовых концентрациях.

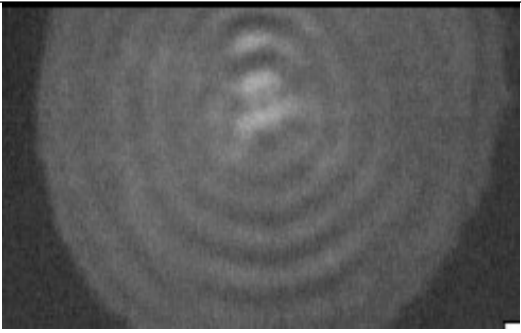
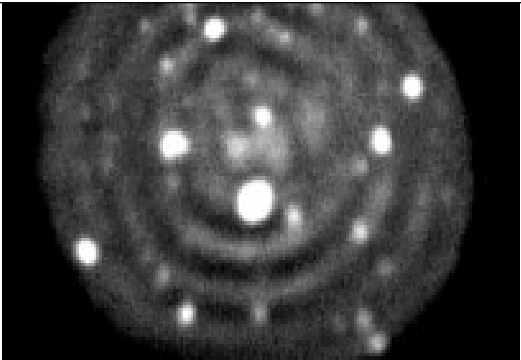
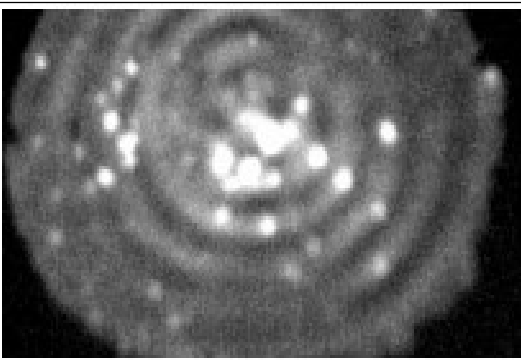
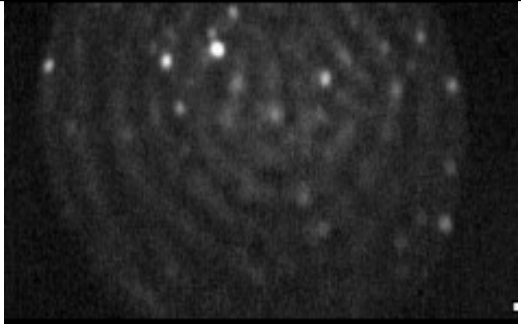
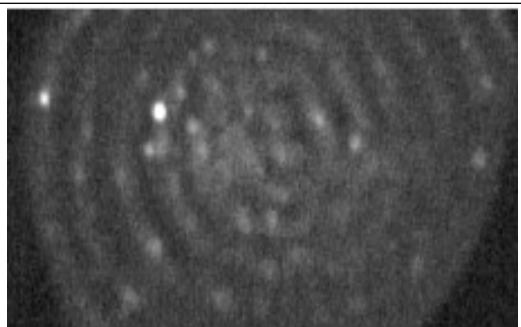
α -Al ₂ O ₃ (Обр. 1)	
ASD-6 (10%) + α -Al ₂ O ₃ (Обр. 2)	
ASD-4 (10%) + α -Al ₂ O ₃ (Обр. 3)	
PA-2 (10%) + α -Al ₂ O ₃ (Обр. 4)	
PA-3 (10%) + α -Al ₂ O ₃ (Обр. 5)	

Рисунок 42 - ИК-изображение поверхности порошковой смеси (обр. 1-5) после прохождения через неё СВЧ-импульса гиротрона

Для дальнейшего анализа необходимо оценить вклад дифракции в пространственное перераспределение энергии микроволнового пучка гиротрона на порошковой засыпке и круглой подложке. Для этого было проведено моделирование в программном пакете COMSOL Multyphysics распространение микроволнового пучка через 3Д модель, аналогичную по своим электрофизическим и геометрическим характеристикам к экспериментальному стенду. На рисунке 43а красным цветом выделен элемент держателя для подложки, выполненный из тефлона с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2.1$, синим цветом выделена кварцевая подложка с $\epsilon = 3.81$, на подложке расположен однородный слой диэлектрика оксида алюминия с $\epsilon = 9.8$, геометрия слоя повторяет толщину и диаметр порошковой засыпки. В моделировании не учитывался вклад наличия металлических частиц, это было связано с их достаточно малой объемной долей в порошке, а также существенным усложнением модели. Также не было учтено наличие в порошковой засыпке воздушных пор между частицами. Однако стоит отметить, что поскольку диэлектрическая проницаемость воздуха очень мала, учёт воздушных пор, например, в модели эффективной среды приводил бы к уменьшению диэлектрической проницаемости, а следовательно уменьшению сечения экстинкции излучения. Таким образом при моделировании мы будем получать завышенную оценку по усилению поля.

Микроволновый пучок гиротрона задавался как набор линейнополяризованных волн с гауссовым распределением интенсивности с максимумом поля $E_0 = 500$ В/см выходящих из круглого волновода с модой H_{11} , расположенного на расстоянии 4λ от поверхности кварцевой подложки, диаметр микроволнового пучка составляет 40 мм. На рисунке 43а волновод обозначен в виде сечения цилиндра двумя белыми прямоугольниками внизу рисунка.

Результаты моделирования представлены на рисунке 43b-с в виде пространственного распределения напряжённости электрического поля в фазе в момент наибольшего усиления поля. Максимальная напряжённость поля составляет ≈ 1600 В/м, что в 3 раза выше пиковой мощности в падающей микроволновом пучке. Максимуму напряжённости соответствует область между порошковым слоем и подложкой, линейный размер данной области составляет не более 4 мм. На верхней поверхности порошкового слоя максимальная напряжённость составляет 750 В/м, что в 1.5 раза выше пиковой напряжённости в падающем микроволновом пучке, линейный размер данной области составляет не более 10 мм.

Расстояние между интерференционными максимумами и минимумами на верхней поверхности порошкового слоя составляет 2 мм, что соответствует наблюдаемому в экспериментах (рисунок 42). Уширение микроволнового пучка в результате дифракции составляет порядка 20 мм. Средняя напряжённость поля за исключение участков усиления поля составляет порядка 400 В/м, что соответствует средней напряжённости в падающем пучке.

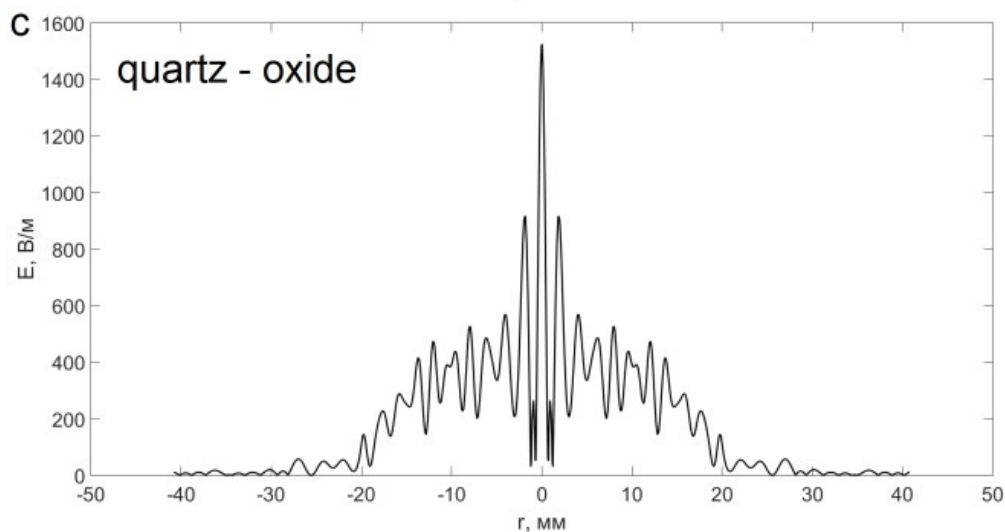
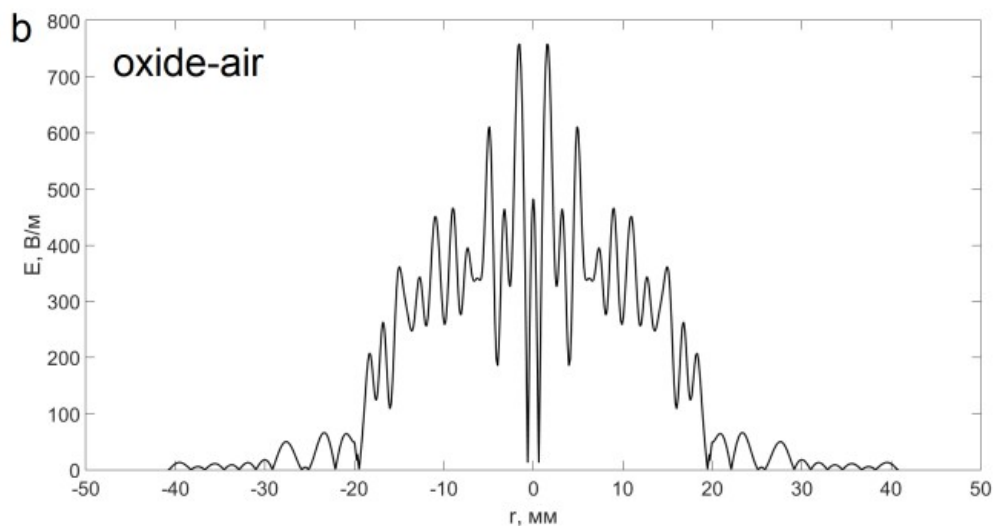
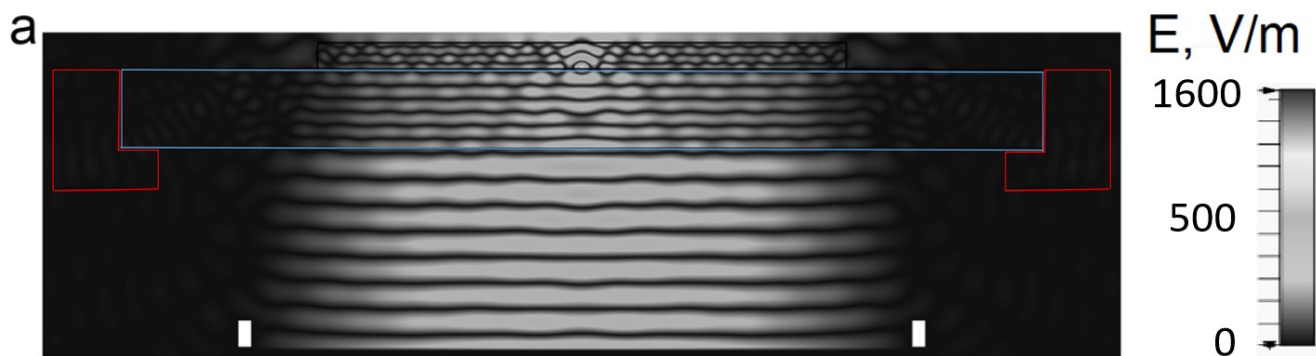


Рисунок 43 - а) Интерференционная картина распределения интенсивности вектора электрической напряжённости в гауссовом пучке линейнополяризованной волны, б) распределение напряжённости поля на границе оксид алюминия - воздух, в) распределение напряжённости поля на границе кварцевая подложка-оксид алюминия

Для оценки эффективности поглощения микроволнового излучения на частице алюминия покрытой тонкой оксидной плёнкой толщиной 10 нм воспользуемся несколькими аппроксимирующими моделями. Согласно классической электродинамике плотность мощности выделяемая в частице может быть выражена [61]:

$$w = \omega \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon'' \overline{E^2} + \mu_0 \mu'' \overline{H^2}), \quad (9)$$

здесь μ'' - мнимая часть магнитной проницаемости, μ_0 - магнитная постоянная, H - напряжённость магнитного поля. Для проводящих сферических частиц радиуса a и толщиной скин-слоя δ было получено следующее квазистатическое приближенное выражение в случае, если частица находится в пучности магнитного поля:

$$W = 3\pi\mu_0 a \delta^2 \omega \left[\frac{a \operatorname{sh}(2a/\delta) + \sin(2a/\delta)}{\delta \operatorname{ch}(2a/\delta) - \cos(2a/\delta)} - 1 \right] H_0^2, \quad (10)$$

В случае, когда длина волны излучения в частице соизмерима с размерами частицы необходимо рассматривать точное решение Ми, которое было получено для сферической двухслойной частицы с постоянными диэлектрическими и магнитными свойствами по слоям с помощью решения полной системы уравнений Максвелла. Подробный вывод данного решения приведён в книге [62]:

$$W = -2\pi \cdot \frac{E_0^2}{k_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (\tilde{R}(a_n + b_n) - |a_n|^2 - |b_n|^2), \quad (11)$$

$$a_n = \frac{\psi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \psi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}{\xi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - A_n \chi'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y)]}, \quad (12)$$

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \psi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}{m_2 \xi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - B_n \chi'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y)]}, \quad (13)$$

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}, \quad (14)$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)}, \quad (15)$$

здесь E_0 и k_0 электрическая напряжённость и волновой вектор электромагнитной волны в свободной среде, n порядок разложения электрического поля по векторным сферическим гармоникам внутри шара, $x = k_0 a$, $y = k_0 b$, где a - радиус шара, b - внешний радиус оболочки, m_1 и m_2 - относительные оптические свойства материала шара и оболочки. Введённые функции Рикати-Бесселя $\chi_n = -z \gamma_n(z)$, $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$ и $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$, где $j_n(\rho)$ и $h_n^{(1)}(\rho)$ сферическая функция Бесселя 1 рода и сферическая функция Ганкеля 1 рода.

Металлические частицы на воздухе окисляются и всегда имеют диэлектрическую плёнку, которая как показывают результаты из приведённой выше литературы способна значительно влиять на поглощение микроволновой энергии.

В нашем случае мы будем рассматривать как применение модели эффективной среды с использованием решения Ми для однородной частицы, так и решение Ми для двухслойной частицы из металлического ядра и диэлектрической оболочки. Для модели эффективной среды были выбраны наиболее популярные в литературе аппроксимации.

Для первой модели мы будем рассматривать однородную частицу, оптические свойства которой (диэлектрическая проницаемость и магнитная восприимчивость) заданы в приближении эффективной среды (ЕМА) [56] для металлической частицы помещённой в

диэлектрическую оболочку. Для нее эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_{eff} выражается как [57]:

$$2\beta\epsilon_{\text{eff}}^2 + [\beta(3C_s - 2) + \alpha\epsilon_i(1 - 3C_s)]\epsilon_{\text{eff}} - \alpha\epsilon_i = 0, \quad (16)$$

$$\beta = 2\epsilon_i + \epsilon_c + (\epsilon_i - \epsilon_c)/d_r^3, \quad (17)$$

$$\alpha = 2\epsilon_i + \epsilon_c + 2(\epsilon_i - \epsilon_c)/d_r^3, \quad (18)$$

$$d_r = b/a, \quad (19)$$

здесь C_s объёмная концентрация металла, b толщина диэлектрической оболочки, ϵ_i и ϵ_c диэлектрическая проницаемость для оболочки и металла соответственно. В случае одиночных частиц с диэлектрической оболочкой, объёмная концентрация металлической части будет стремиться к 1 при уменьшении толщины диэлектрика, для толщины диэлектрика $d = 10$ нм, получаем

$$C_s = \frac{4\pi}{3} \left(\left(\frac{b}{a} \right)^3 - 1 \right) \approx 0.999. \quad (20)$$

В модели 2 вместо квазиэлектростатического приближения эффективной среды мы будем использовать квазиволновое приближение, полученное в работе [56]:

$$2v_1\epsilon_{\text{eff}}^2 + [v_1(3C_s - 2) + v_2\epsilon_c(3C_s - 1)]\epsilon_{\text{eff}} - 2\alpha v_2\epsilon_c = 0, \quad (21)$$

$$v_1 = k_c^2 a^2 \sin(k_c a) + k_c a \cos(k_c a) - \sin(k_c a), \quad (22)$$

$$v_2 = k_c a \cos(k_c a) - \sin(k_c a). \quad (23)$$

Эффективная магнитная восприимчивость для 1 и 2 модели μ_{eff} будут заданы аналогично квазиволновому приближению:

$$2(v_3 + k_c^2 a^2)\mu_{\text{eff}}^2 + [v_3(9C_s - 4) + k_c^2 a^2(3C_s - 2)]\mu_{\text{eff}} + 2v_3 = 0, \quad (24)$$

$$v_3 = k_c a \cot(k_c a) - 1. \quad (25)$$

Для модели 3 мы будем использовать решение Ми для сферической двухслойной частицы. Металлическое ядро частицы будет иметь диэлектрическую проницаемость соответствующую модели Друдэ $\epsilon_c = i\sigma/\omega\epsilon_0$. Внешняя оболочка имеет диэлектрическую проницаемость соответствующую оксиду алюминия ϵ_i . Магнитная восприимчивость задана для ядра $\mu_1 = 1$ и оболочки $\mu_2 = 1$.

Для модели 4 мы будем использовать аналогичный подход модели 3, но магнитная восприимчивость μ_2 и μ_1 будет заменена на эффективную μ_{eff} , рассчитанную по формуле 24.

Для расчёта поглощённой и рассеянной мощности мы будем использовать следующие параметры: диэлектрическая проницаемость оксида алюминия $\epsilon_i = 9.5$ при $\text{tag}\delta = 10^{-3}$, электропроводность алюминия без учёта температурной зависимости $\sigma = 9.49 \cdot 10^6$ См/м. Характерный тип зависимости поглощённой (рисунок 44 сверху) и рассеянной (рисунок 44 снизу) мощности от радиуса частиц согласно расчёту по моделям 1-4 приведён для

максимальной среднеквадратичной напряжённости поля (RMS) в падающей волне гиротрона $E = 2.5$ кВ/см. Кроме этого, на рисунке 4 приведён расчёт согласно решению Ми для однородной частицы оксида алюминия, так как данный тип частиц используется в каждом из образцов.

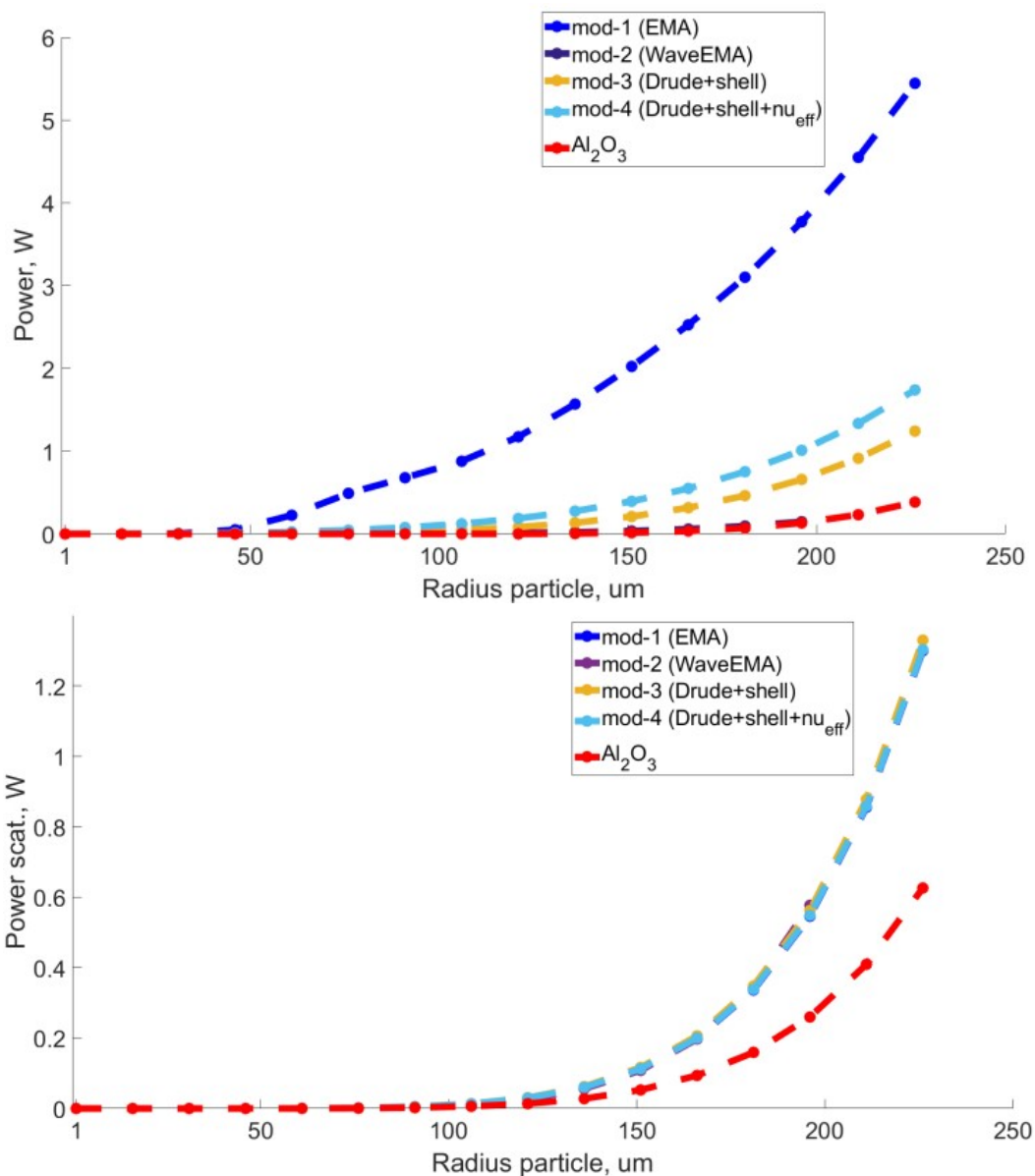


Рисунок 44 - сверху) поглощаемая и снизу) рассеянная мощность в объёме микронной частицы алюминия покрытой слоем оксида и частицы оксида алюминия

Наименьшая микроволновая мощность поглощается в чистом диэлектрике и соответствует нижнему графику на рисунке 44, в первую очередь это связано с малым значением мнимой части диэлектрической проницаемости. Для моделей 2, 3 и 4 мы наблюдаем степенной рост поглощённой мощности, что хорошо согласуется с результатами работы [56], в которой исследуется поглощение в различных средах с мнимым значением диэлектрической проницаемости ϵ'' от 1 до 2000. Абсолютное значение поглощённой мощности (несколько мВт-Вт на частицу) также хорошо согласуется с результатами работы [56]. Как мы видим основную

роль в поглощении определяют диэлектрические свойства металла, при этом на значение поглощённой мощности также влияет наличие оксидной оболочки.

Для приближения эффективной среды мы получаем достаточно высокие значения поглощённой мощности по сравнению с другими моделями. В основном это связано с достаточно высоким значением эффективной диэлектрической проницаемости, мнимая компонента которой $\varepsilon'' > 10^4$ при реальной компоненте $\varepsilon' \sim 10$. Величина рассеиваемой мощности (рисунок 44) увеличивается с ростом радиуса частиц для каждой из моделей.

Предположим, что нагрев частиц в экспериментах происходит только за счет поглощения микроволновой энергии, а охлаждение только радиационным излучением $-\sigma\varepsilon_{\text{Al}}(T^4 - T_0^4)$ и конвекцией $-\alpha(T - T_0)$. При этом в случае если нагрев происходит на достаточно малую температуру $\Delta T < 100$ К за время микроволнового импульса, то потерями можно пренебречь. В таком случае мы приходим к уравнению теплового баланса в виде:

$$\frac{4\pi}{3}b^3(c\rho)_{\text{Al}}\frac{\Delta T}{\Delta t} = W, \quad (26)$$

здесь $c\rho$ - удельная теплоёмкость и плотность алюминия, W - поглощённая мощность микроволнового излучения, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ - приращение температуры частицы. Для расчёта все необходимые теплофизические параметры для алюминия взяты из [61] для комнатной температуры (24 °С) в приближении малого нагрева, все теплофизические параметры будут константами. Средняя напряжённость поля RMS в микроволновом пучке составляла $E = 1.8$ кВ/см в эксперименте, при учёте усиления поля из-за дифракции микроволнового пучка на верхней поверхности порошковой смеси $E = 2.7$ кВ/см.

В начале рассмотрим результат экспериментального измерения нагрева металлических частиц для 4 образцов содержащих металлические частицы (рисунок 45). Для образцов содержащих наименьшие размеры частиц от 10 до 20 мкм наблюдался наибольший нагрев, который в среднем составлял 20-22 градуса для образца 1 и 18-20 для образца 2. Для образцов содержащих частицы большего размера от 300 до 800 мкм, нагрев составлял от 8 до 10 градусов. Также необходимо отметить, что нагрев различается из-за различного расположения частиц в порошковой засыпке, крупные частицы в основном были распределены в области средней напряжённости, а малые частицы в области усиления поля.

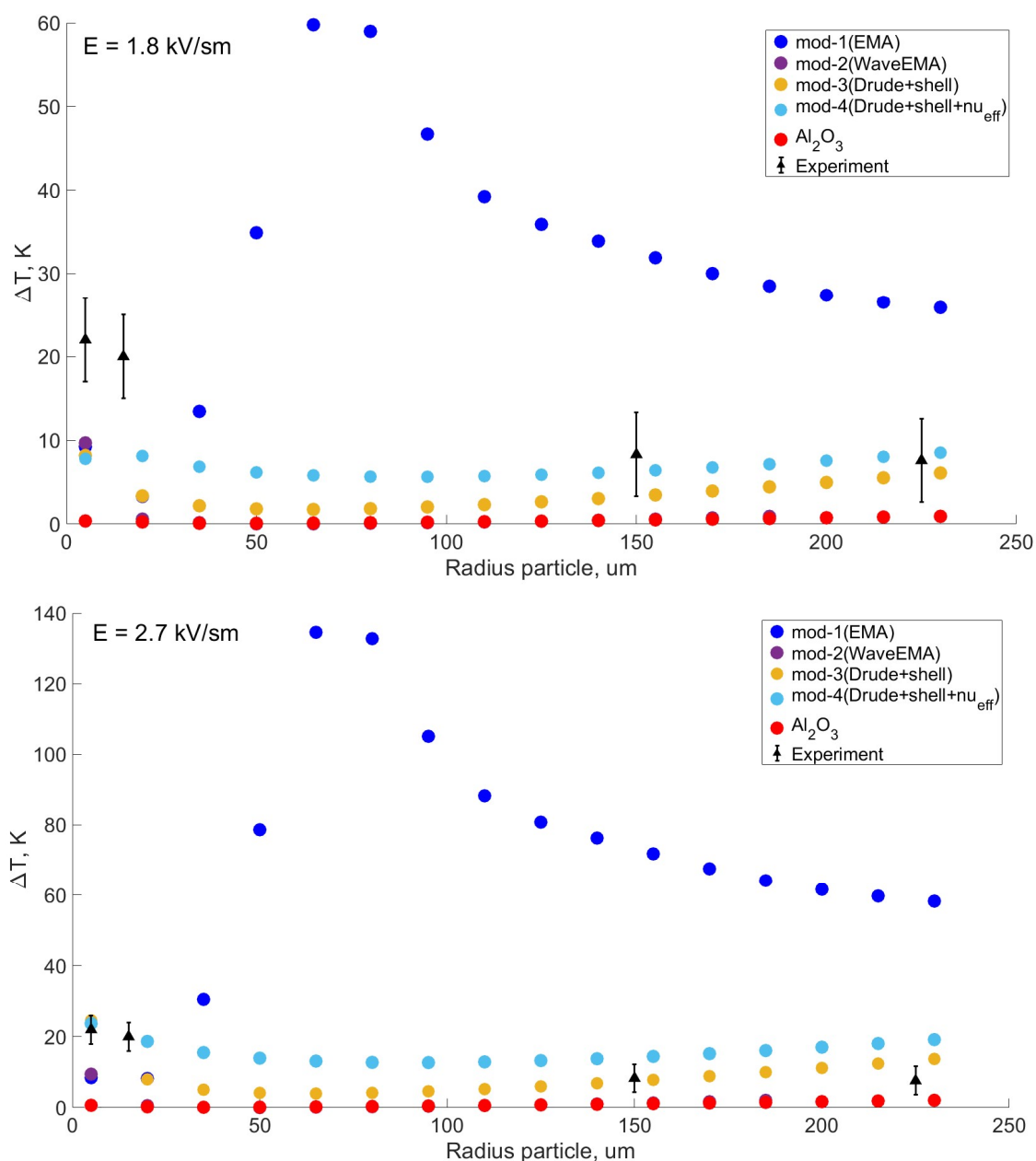


Рисунок 45 - Зависимость нагрева частицы от ее радиуса для двух значений напряжённости поля волны

Для частиц оксида алюминия расчёт демонстрирует хорошее совпадение с экспериментальными данными, приращение температуры $\Delta T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ за 1 мс не превышает 2 градусов. Для модели 1 и 2 расчёт демонстрирует завышенные или заниженные результаты, что не согласуется с экспериментом ни в одном диапазоне размера частиц. Наиболее точно эксперимент аппроксимируют расчёт по моделям 3 и 4, с учётом погрешности разброс расчётных температур составляет ± 10 градусов без учёта интерференции и ± 2 градуса с учётом усиления напряжённости поля.

Таким образом модели 3 и 4 можно рассматривать для расчёта нагрева частиц при параметрах микроволнового излучения при котором происходит инициирование микроволнового разряда.

Для смеси $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ и 20% концентрации металлических частиц по массе инициирование происходит при мощности 400 кВт, что соответствует RMS напряжённости поля $E_1 = 2.4$ кВ/см и с учётом усиления поля $E_2 = 7.5$ кВ/см. Однако в отличие от расчёта поглощения для малого ΔT , при заданной напряжённости поля ΔT будет существенно больше 100 К, а следовательно мы должны учитывать темп охлаждения частицы. Оценим сверху разность между темпом нагрева микроволновым излучением и темпом охлаждения свободной конвекцией и радиационным излучением при излучательной способности $\epsilon_{\text{Al}} = 1$ и температуре окружающей среды равной постоянной величине $T_0 = 300$ К.

Для расчёта согласно экспериментам изложенным в главе 2 достаточно продемонстрировать возможность достижения температуры плавления для частиц алюминия за длительность импульса в 8 мс. Из расчёта разницы между темпом нагрева и охлаждения рисунок 46 следует, что для частиц радиус которых менее 10 мкм ни в одной модели и ни при какой теоретически возможной напряжённости поля невозможно достичь температуры плавления.

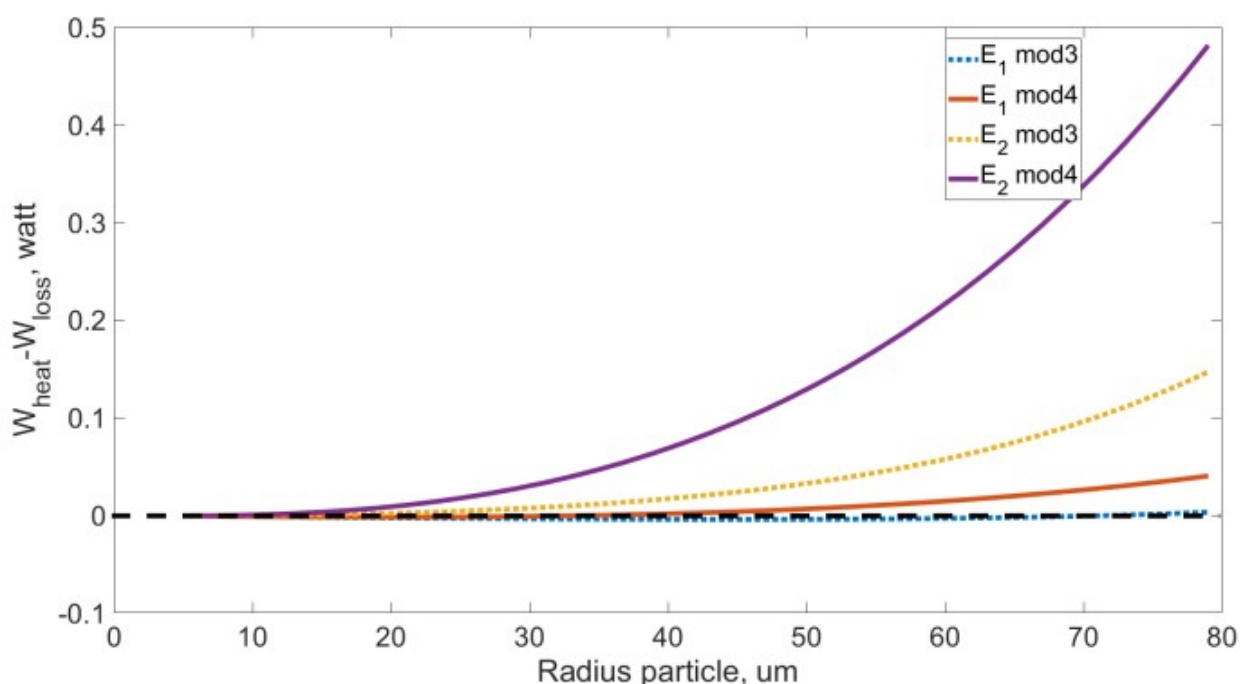


Рисунок 46 - (слева) зависимость разности скорости нагрева и тепловых потерь от размера частицы;

Из результатов расчёта длительность нагрева частицы алюминия до температуры плавления следует, что при напряжённости поля в микроволновом пучке E_1 достичь плавления за время генерации излучения, соответствующему эксперименту, не удаётся (рисунок 47). Время нагрева до температуры плавления составляет более 50 мс. При этом в случае усиления поля более чем в 3 раза достижение температуры плавления происходит за несколько мс. Однако суммарная эффективная площадь в которой достигается такая интенсивность

составляет по результатам моделирования менее 4 мм^2 , что в 400 раз меньше площади микроволнового пучка.

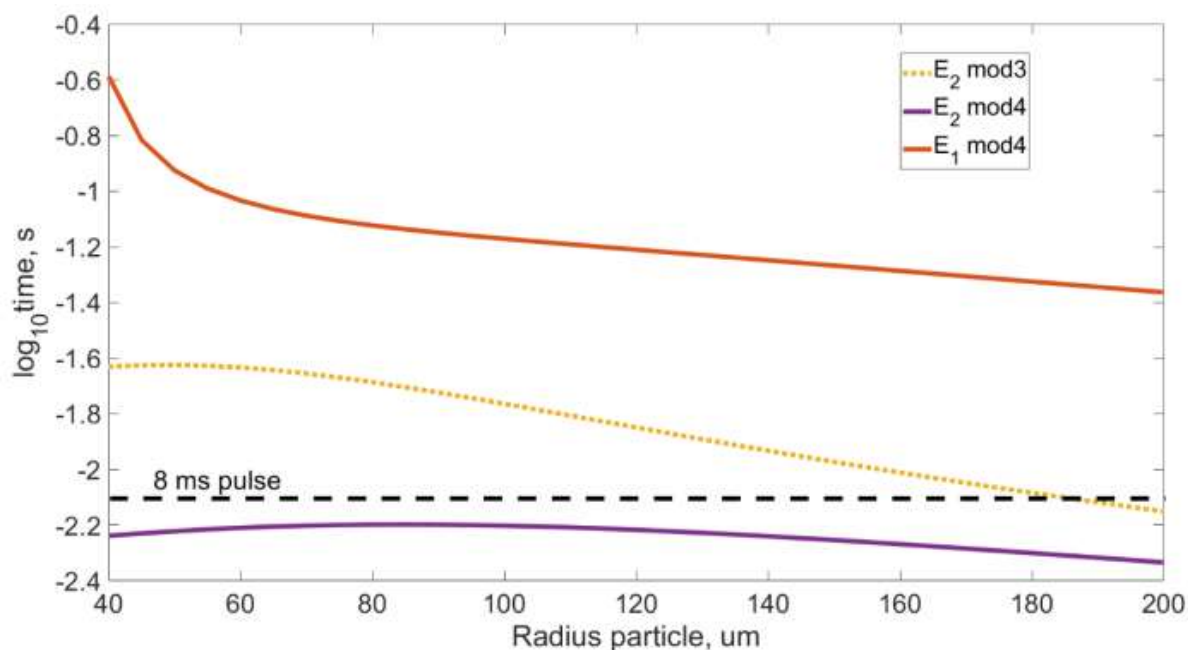


Рисунок 47 - слева) зависимость разности скорости нагрева и тепловых потерь от размера частицы; справа) зависимость десятичного логарифма времени плавления от размера частиц

Таким образом мы можем утверждать, что прямое воздействие микроволновой энергии пучка гиротрона не приводит к изменению физико-химических свойств частиц порошка $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, а следовательно в экспериментах направленных на получение сложных частиц ключевую роль играет именно поверхностный микроволновый разряд.

На основании полученных результатов, а именно то, что при пиковой мощности излучения нашего гиротрона возможен нагрев металлических частиц до сотен Кельвинов, но только при достаточном времени генерации излучения. А следовательно при длительностях соответствующих развитию пробоя в порошковых засыпках (порядка 40-100 мкс) высокой температуры частиц для изменения газовой среды вблизи них достичь не удастся, это можно легко показать если учесть, что приращение температуры в нашей модели линейно зависит от времени, а значит за 100 мкс приращение температуры составит порядка 10 градусов в случае максимальной напряжённости поля E_1 .

Однако, из полученных результатов следует усиление поля микроволнового пучка вследствие его дифракции на порошковой смеси, которое может существенно повлиять на условия микроволнового пробоя газовой среды.

Чтобы оценить влияние усиления поля воспользуемся упрощённой моделью микроволнового пробоя, разработанной в работе [63]. Данная модель применима только для тяжёлых одноатомных газов, в которых можно пренебречь потерями энергии электронов на упругих столкновениях при этом считая частоту таких столкновений ν_m и характерное время

диффузионного ухода τ_d^{-1} электронов из разрядной области постоянными. Также предполагается, что при неупругих столкновениях электроны имеющие энергию I_1 равную энергии ионизации атома, мгновенно ионизируют его с фиксированной вероятностью β и возбуждают с вероятностью $1 - \beta$, после чего энергия данных электронов становится равной нулю. Для электронов с энергией меньшей энергии возбуждения в атоме I_1^* , потерями энергии электрона пренебрегают, а для электронов с энергией ε находящейся в интервале между I_1^* и I_1 принимается частота возбуждающих столкновений равной $\nu^* = N_a \nu^* \sigma^*$, где N_a - концентрация нейтральных атомов, ν^* и σ^* - средняя для данного интервала энергий скорость и сечение возбуждения атома. С учётом данных упрощений кинетическое уравнение для функции распределения электронов по энергиям в микроволновом поле будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial \varepsilon} - \delta \nu^* n - \nu_d n, \quad (27)$$

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} + nu, \quad (28)$$

$$\delta(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{при } \varepsilon < I_1^* \\ 1 & \text{при } I_1^* < \varepsilon < I_1 \end{cases}, \quad (29)$$

$$\nu_d = \tau_d^{-1} = D/\Lambda^2, \quad (30)$$

Здесь D - коэффициент свободной диффузии электронов, Λ - диффузионная длина. Первое граничное условие для системы (1-4) является равенство нулю электронов имеющих энергию I_1 и выше:

$$n = 0 \text{ при } \varepsilon \geq I_1.$$

Вторым граничным условием является скорость рождения электронов, которая согласно сделанным вначале допущениям может быть представлена в виде:

$$j_0 = j_1(1 - \beta) + 2j_1\beta + \nu^* \int_{I_1^*}^{I_1} n d\varepsilon, \quad (31)$$

где $j_1 = j(I_1, t)$ - число электронов проходящих в 1 секунду в 1 см^3 через точку I_1 на оси энергии ε . В данном случае величина $j_1\beta$ является количеством ионизированных атомов, которое также может быть выражено через частоту ионизации $\nu_i N_e$.

Решение уравнения (27) находится в виде:

$$n(\varepsilon, t) = n(\varepsilon) \exp(t/\theta), \quad (32)$$

$$1/\theta = \nu_i - \nu_d, \quad (33)$$

где θ - постоянная времени нарастания лавины. При таком решении функция $n(\varepsilon)$ должна также удовлетворять стационарному решению уравнения (27) в виде:

$$0 = -\frac{\partial j}{\partial \varepsilon} - \delta \nu^* n - \nu_d n, \quad (34)$$

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} + nu, \quad (35)$$

Точным решением системы уравнений (27-31) является трансцендентное уравнение, которое в безразмерной форме имеет вид:

$$e^{(a-1)y}(\operatorname{ch}\frac{y}{z} + z\operatorname{sh}\frac{y}{z}) - e^{-(a-1)y}(\operatorname{ch}\frac{y}{z} - z\operatorname{sh}\frac{y}{z}) = 0 \quad (36)$$

$$2a(1 + \beta)y + 2(1 - z^{-2})(y\operatorname{ch}((a-1)y) + \operatorname{sh}((a-1)y) - ay), \quad (37)$$

со следующими обозначениями:

$$y = 2\sqrt{(v_i + v^*)I_1^*/A} = a^{-1}\sqrt{6(v_i + v^*)/v_E}, \quad (38)$$

$$z = \sqrt{(v_i + v^*)/v_i}, \quad a = \sqrt{I_1/I_1^*}, \quad v_E = 3A/2I_1, \quad (39)$$

где v_E - частота набора энергии электрона в поле электромагнитной волны до величины ионизации атома I_1 . Полученная система уравнений позволяет определить зависимость безразмерных отношений v_i/v^* и v_E/v^* содержащую два параметра a и β в виде функции:

$$v_E/v^* = \Phi(v_i/v^*). \quad (40)$$

Выбор параметров a и β осуществляется из эмпирических соображений. Тогда используя выражения для частоты набора энергий v_E мы можем определить пороговую напряжённость поля с помощью выражения:

$$E = \sqrt{\frac{I_1 m (\omega^2 + v_m^2) v^*}{e^2 v_m}} \Phi. \quad (41)$$

В качестве газовой среды выберем аргон для которого частота упругих электрон-нейтральных соударений может быть оценена по формуле (21). В качестве характерной диффузионной длины было выбрано два предельных случая: это расстояние между частицами в порошковой засыпки (при среднем линейном размере сферических частиц 50 мкм) и диаметр микроволнового пучка, в нашем случае порядка 5 см.

Для расчёта пробойной кривой воздуха была использована эмпирическая формула Тейлора [64]:

$$E = p(1 + \omega^2/v_m^2)^{1/2} 3.75[(D/p\Lambda^2) + 6.4 \times 10^4]^{3/16}. \quad (42)$$

Получено, что для максимальной напряжённости в условиях эксперимента в среде аргона (рисунок 48) при $E = 2.4$ кВ/см усиление поля благодаря эффекту дифракции микроволнового пучка на порошковой засыпки может приводить к инициированию разряда на диффузионной длине соответствующей длине волны микроволнового излучения. Для воздуха при нормальных условиях (рисунок 49) микроволновый пробой не может быть объяснен только усилением поля на диэлектрическом порошковом слое, а значит наиболее вероятно, что пробой связан с усилением поля на металлических агломератах, имеющих близкий к четвертьволновому размер [65].

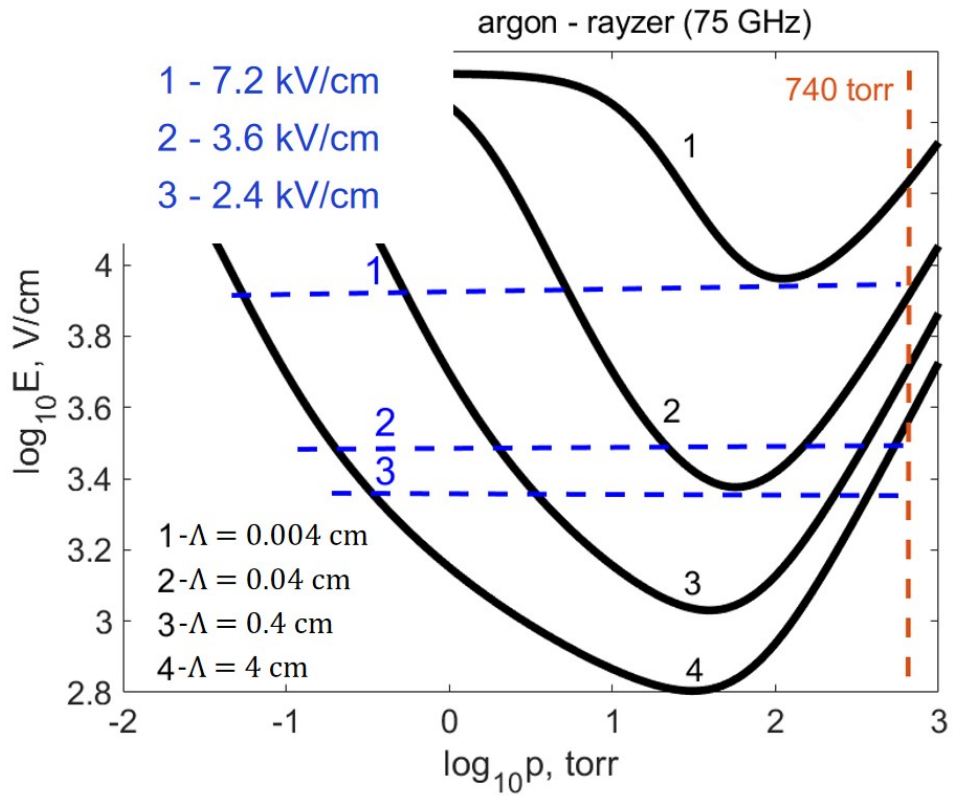


Рисунок 48 - Пробойная кривая для аргона

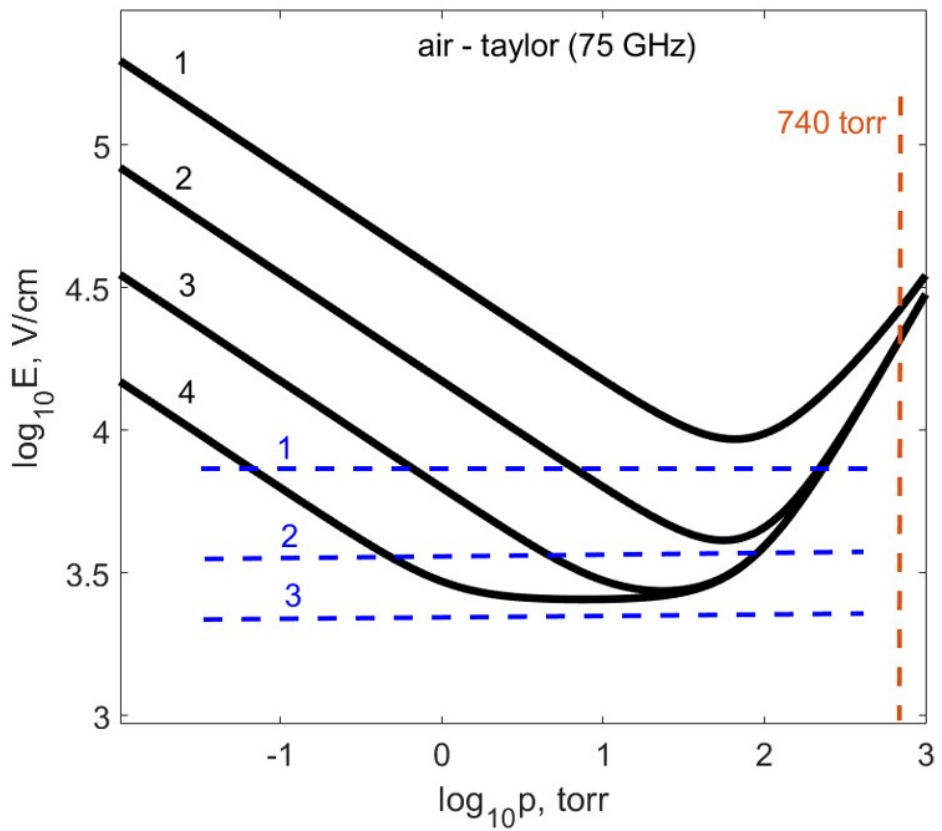


Рисунок 49 - Пробойная кривая для воздуха

Вывод по главе 4

По результатам данной главы были установлены основные факторы влияющие на инициирование микроволнового разряда в порошковых засыпках металлических и диэлектрических частиц в одноатомном газе, на примере аргона и многоатомном, на примере воздуха. С помощью эксперимента и теоретического расчёта был оценён максимальный нагрев частиц алюминия в микроволновом поле пучка гиротрона с интенсивностью более 10 кВт/см^2 , который не превышает температуру плавления, кроме узкой области в центре порошковой смеси за всю длительностью микроволнового импульса (до 8 мс). Таким образом, мы приходим к выводу, что на предпробойной стадии, первые 40-100 мкс от начала генерации микроволнового излучения нагревом частиц в порошковых засыпках можно пренебречь, а следовательно пробой определяется только эффектами усиления напряжённости микроволнового излучения.

Для оценки этих эффектов было проведено прямое численное моделирование задачи рассеяние плоского фронта гауссового пучка на 3Д-модели экспериментального узла мишени. В результате было показано увеличение напряжённости микроволнового излучения в 1.5 раза на ширине пучка в интерференционных максимумах и в 3 раза в узкой пространственной области на границе порошковой засыпки и кварцевой подложки.

При этом расчёт пробойной кривой для нашей частоты микроволнового излучения показал, что в аргоне напряжённости поля в пучке при учете усиления достаточна для пробоя при атмосферном давлении, однако для пробоя в порошковых порах даже усиленной в 3 раза напряжённости недостаточно. Для воздушной среды пробоя на атмосферном давлении достичь в принципе не удаётся, минимальное усиления поля должно составлять порядка 10, что невозможно объяснить только эффектом дифракции микроволнового пучка на порошковой смеси.

Заключение

В результате выполнения диссертационной работы было проведено исследование микроволнового разряда и его влияние на взаимодействие микроволнового излучения с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических микрочастиц. Были получены следующие основные научные результаты по направлению физика плазмы:

1. Определена возможность пробоя вблизи диэлектрической подложки с металлическими серебряными микровключениями с помощью микроволнового излучения гиротрона с интенсивностью от 3 до 10 кВт/см².

2. В поле микроволнового излучения с интенсивностью 10 кВт/см² обнаружено распространение микроволнового разряда вдоль диэлектрической подложки с металлическими серебряными микровключениями.

3. Оценены параметры плазмы микроволнового разряда: температура электронов составляет порядка 0.5 эВ при концентрации от 5×10^{14} до 5×10^{15} см⁻³ и газокINETической температуре тяжёлых молекул порядка 5500 К

4. Определён вид разряда, а также температурные режимы нагрева частиц в эксперименте по взаимодействию микроволнового разряда с порошковыми засыпками металлических и диэлектрических частиц.

5. Экспериментально доказано, что взаимодействие металлических частиц алюминия с микроволновым разрядом приводит к их воспламенению в окислительной воздушной среде при атмосферном давлении.

6. Экспериментально и теоретически показано влияние параметров (мощность, длительность) микроволнового излучения на процесс микроволнового пробоя в порошковых засыпках металлических и диэлектрических частиц в атмосфере аргона и воздуха.

Полученные результаты представляют широкий интерес для специалистов и учёных в области физики плазмы и газового разряда, радиофизики и материаловедения; являются продолжением работ по использованию микроволновых разрядов в микроволновых пучках для решения прикладных задач. В дальнейшем с помощью данных результатов возможно спрогнозировать и разработать эффективные микроволновые системы по обработки поверхности порошковых засыпок с целью получения новых типов металлокерамических частиц для их использования в существующих технологических процессах.

Список литературы:

1. Аскарьян Г. А., Батанов Г. М., Бережецкая Н. К., Грицинин С. И., Коссыи И. А., Раевский И. М.—Письма ЖЭТФ, 1979, т. 29, с. 706
2. Г. А. Аскарьян, И. А. Коссыи, В. А. Холодилов, Двигатели на лучевом факеле, УФН, 1983, том 139, номер 2, 372–374
3. Askar'yan G.A., Kosyuy I.A., Kholodilov V.A., Direct mechanical conversion of flame energy: turbine, vibrational, and piston micro-wave and laser flame engines, Журнал технической физики. 1983. Т. 53. № 1. С. 110.
4. Райзер, Ю. Лазерная искра и распространение разрядов, Москва, Наука, 1974 г., стр. 308.
5. С. И. Грицинин, И. А. Коссыи, В. П. Силаков, Н. М. Тарасова, “Динамика колебательного возбуждения и нагрева азота в процессе и после импульсного СВЧ-разряда”, ТВТ, 22:4 (1984), 672–678
6. Aldokhin, V.N., Batanov, G.M., Berezhetskaya, N.K., Vorontsova, S.N., Gritsinin, S.I., Ivanov, V.A., Kosyiy, I.A., Lazareva, I.Y., & Sergeichev, K.F. (1982). Unipolar arc in the hot plasma of a microwave discharge. Soviet Journal of Plasma Physics, 8(1), 103-107.
7. Бережецкая Н.К., Копьев В.А., Коссыи И.А., Кутузов Н.И., Тиит Б.М., Взрывоэмиссионные явления на границе металл-горячая плазма, Журнал технической физики. 1991. Т. 61. № 2. С. 179.
8. Batanov G.M., Kosyiy I.A., Luk'Yanchikov G.S., Non-self-sustained microwave discharge and possibilities of its application in laser technique, Журнал технической физики. 1980. Т. 50. № 2. С. 346.
9. Brodskii Y.Y., Venediktov I.P., Golubev S.V., Zorin V.G., Kosyiy I.A., Nonequilibrium microwave discharge in air at atmospheric pressure, Technical Physics Letters. 1984. Т. 10. № 2. С. 77.
10. Грицинин С.И., Коссыи И.А., Тарасова Н.М., Разряд высокого давления в циркулярно поляризованной свч волне, Письма в Журнал технической физики. 1985. Т. 11. № 15. С. 924.
11. Коссыи И.А., Краснобаев К.В., Соколов И.В., Терехин В.Е., Кумуляция ударных волн, возбуждаемых осесимметричным скользящим разрядом, Краткие сообщения по физике ФИАН, 1987. № 11. С. 3.
12. Batanov G.M., Bol'shakov E.F., Dorofeyuk A.A., Kosyiy I.A., Sapozhnikov A.V., Silin V.A., Brovkin V.G., Kolesnichenko Yu.F., Voronin A.N., Koumvakalis N., Holly S., Bunn T.L., Plasma formation during solid-body irradiation by microwaves and its application for localizing the energy input, Journal of Physics D: Applied Physics. 1996. Т. 29. № 6. С. 1641-1648.
13. Batanov G.M., Gritsinin S.I., Kosyiy I.A., Non-self-sustained microwave discharge and the concept of a microwave air jet engine, Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. Т. 35. № 20. С. 2687-2692.

14. Грицинин С.И., Косый И.А., Силаков В.П., Тарасова Н.М., Динамика колебательного возбуждения и нагрева азота в процессе и после импульсного свч-разряда, Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 24. № 3. С. 682.
15. А. В. Гапонов-Грехов., Гиротроны. Сборник научных трудов, Горький: ИПФ АН СССР, 1981. — 256 с.
16. С. И. Грицинин, Л. В. Колик, И. А. Косый, А. Ю. Костинский, Разряд высокого давления в пучке свч волн. и его плазмохимическое приложение, Журнал технической физики, 1988 г., т. 58, в. 12.
17. Askar'Yan G.A., Batanov G.M., Kossyi I.A., Kostinskii A.Y., Aftereffects of microwave discharges in the stratosphere, Soviet Physics Uspekhi. 1988. Т. 31. № 10. С. 957.
18. Аскар'ян Г.А., Батанов Г.М., Бархударов А.Э., Грицинин С.И., Корчагина Е.Г., Косый И.А., Силаков В.П., Тарасова Н.М., Свободно-локализованный микроволновый разряд как способ очистки атмосферы от разрушающих озоновый слой примесей, Физика плазмы. 1992. Т. 18. № 9. С. 1198.
19. Косый И.А., Костинский А.Ю., Матвеев А.А., Экологический анализ процессов в импульсных свч-разрядах в стратосфере, Труды ИОФАН. 1994. Т. 47. С. 3.
20. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Bol'shakov E.F., Gorbunov A.A., Dorofeyuk A.A., Konov V.I., Kope'ev V.A., Kossyi I.A., Kostinskii A.Yu. Plasma Sources Science and Technology., Plasma chemistry and thin film deposition in discharges excited by intense microwave beams, 1993. Т. 2. № 3. С. 164-172.
21. Anpilov A.M., Berezhetskaya N.K., Kop'ev V.A., Kossyi I.A., Malykh N.I., Matossian J., Mayorga S.R., Explosive-emissive source of a carbon plasma, Plasma Physics Reports. 1997. Т. 23. № 5. С. 422-428.
22. Anpilov A.M., Barkhudarov E.M., Berezhetskaya N.K., Kop'ev V.A., Kossyi I.A., Malykh N.I., Matossian J., Taktakishvili M.I., Terekhin V.E., Source of a dense metal plasma, Plasma Sources Science and Technology. 1998. Т. 7. № 2. С. 141-148.
23. Batanov G.M., Bol'shakov E.F., Dorofeyuk A.A., Kossyi I.A., Sapozhnikov A.V., Silin V.A., Brovkin V.G., Kolesnichenko Yu.F., Voronin A.N., Koumvakalis N., Holly S., Bunn T.L., Plasma formation during solid-body irradiation by microwaves and its application for localizing the energy input, Journal of Physics D: Applied Physics. 1996. Т. 29. № 6. С. 1641-1648.
24. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Kossyi I.A., Magunov A.N., Silakov V.P., Interaction of high-power microwave beams with metal-dielectric media, The European Physical Journal. Applied Physics. 2004. Т. 26. № 1. С. 11-16.

25. Косый И.А., Силаков В.П., Тарасова Н.М., Тактакишвили М.И., ван Ви Д., Долгоживущие плазмоиды, как инициаторы горения газовых смесей, Физика плазмы. 2004. Т. 30. № 4. С. 375-384.

26. Berezhetskaya N.K., Gritsinin S.I., Kop'ev V.A., Kossyi I.A., Van Wie D., Long-lived plasmoids generated by surface microwave discharges in gaseous combustible mixtures, В сборнике: Nonequilibrium Processes. 2005. С. 86-95.

27. Г.М. Батанов, Н.К. Бережецкая, И.А. Косый, А.Н. Магунов, В.П. Силаков, Импульсный нагрев тонких слоев из смеси порошков микроволнами высокой интенсивности, Журнал технической физики, 2001, том 71, вып. 7

28. G. M. Batanov, N. K. Berezhetskaya, V. A. Kop'ev, I. A. Kossyi, A. N. Magunov and V. P. Silakov, Microwave Cellular Discharge in Fine Powder Mixtures, Plasma Physics Reports, Vol. 28, No. 10, 2002, pp. 871–876.

29. G.M. Batanov, N.K. Berezhetskaya, I.A. Kossyi, A.N. Magunov, and V.P. Silakov, Interaction of high-power microwave beams with metal-dielectric media, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 26, 11–16 (2004)

30. G. M. Batanov, N. K. Berezhetskaya, I. A. Kossyа, and A. N. Magunov, Initiation of Solid-Phase Chemical Reactions in Powder Mixtures by Microwave Discharges, Plasma Physics Reports, 2006, Vol. 32, No. 6, pp. 525–529

31. Г.М. Батанов, Н.К. Бережецкая, И.А. Косый, В.А. Копьев, В.А. Щербаков, Н.В. Сачкова, Импульсное зажигание гетерогенных конденсированных систем множеством поверхностных искрений, возбуждаемых микроволновым пучком, Доклады академии наук, 2006, т. 407, н. 6, с.752-757

32. Г. М. Батанов, И. А. Косый, Импульсные микроволновые разряды в порошковых смесях. состояние, проблемы, перспективы, Физика плазмы, 2015, том 41, № 10, с. 918–928

33. Г. М. Батанов, Н. К. Бережецкая, В. А. Копьев, И. А. Косый, А. Н. Магунов, Спектральная пирометрия объектов с горячими пятнами, Теплофизика высоких температур, 2011, том 49, № 5, с. 757–762

34. Г.М. Батанов, Н.К. Бережецкая, И.А. Косый, А.Н. Магунов, Иницирование твердофазной химической реакции с помощью оптического и микроволнового облучения, Письма в ЖТФ, 2007, том 33, вып. 12

35. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

36. Р. Пирс, Отождествление молекулярных спектров, Издательство иностранной литературы, Москва, 1949, стр. 238

37. Г.Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, Издательство иностранной литературы, Москва, 1949, стр. 403

38. I. Kovacs, Rotational structure in the spectra of diatomic molecules, Akademiai Kiado, Budapest, 1969, str. 30
39. С. И. Иншаков, В. В. Скворцов, В. А. Шахатов, Е. Д. Кудрявцева, А. А. Успенский, Исследование распределений вращательной температуры молекул C_2 в высокотемпературных зонах, формируемых в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции этилена, пропана и кислорода в область разряда, ТВТ, 2022, том 60, выпуск 2, 172–183 DOI: 10.31857/S004036442201029X
40. Ochkin V N Spectroscopy of Low Temperature Plasma (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009)
41. Griem H R Plasma Spectroscopy (New York: McGraw-Hill, 1964)
42. В. Н. Очкин, Спектроскопия малых газовых составляющих неравновесной низкотемпературной плазмы, УФН, 2022, том 192, номер 10, 1145–1178 DOI: 10.3367/UFNr.2021.07.039026
43. L. Schoonveld, Franck-Condon factors and R-centroids for the $B^2\Sigma \rightarrow A^2\Pi$ band system of CN, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 12, Issue 7, 1972, Pages 1139-1145, [https://doi.org/10.1016/0022-4073\(72\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0022-4073(72)90016-7).
44. А.В. Гуревич, Нелинейная теория распространения радиоволн в ионосфере, Издательство Наука, Москва, 1973, стр. 272
45. A L Vikharev et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 52 014001, 2019, DOI 10.1088/1361-6463/aae3a3
46. Ю.П. Райзер, Физика газового разряда, Издательство Наука, Москва, 1992, стр. 535
47. K. Tabata et al., Experimental investigation of ionization front propagating in a 28 GHz gyrotron beam: Observation of plasma structure and spectroscopic measurement of gas temperature, J. Appl. Phys., vol. 127, 2020., <https://doi.org/10.1063/1.5144157>
48. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия. – М.: Физматлит, 2012.
49. Friedman R., Macek A. Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases // Combust. Flame. — 1962. — V. 6. — P. 9–19.
50. Lynch P., Krier H., Glumac N. A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 1887–1893.
51. Hartman K. O. Ignition and combustion of aluminum particles in propellant flame gases // Proc. of 8th JANNAF Combustion Meeting, 1971.
52. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия. – М.: Физматлит, 2012.
53. Beckstead, M.W., Liang, Y. & Puddupakkam, K.V. Numerical Simulation of Single Aluminum Particle Combustion (Review). Combust Explos Shock Waves 41, 622–638 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10573-005-0077-0>
54. Beckstead M.W., Fizika Goreniya i Vzryva, 2005, Vol. 41, No. 5, P. 55–69, DOI: 10.1007/s10573-005-0067-2 [in Russian].

55. C.T. Londhe, K. Sunanda, M.D. Saksena, S.H. Behere, Franck–Condon factors and r-centroids of B–X, C–X and C–A band systems of AlO molecule, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Volume 263, Issue 2, 2010, Pages 178-182, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2010.07.013>.

56. К.И. Рыбаков, В.Е. Семенов, *Микроволновый нагрев электропроводящих материалов*, Известия Вузов. Радиофизика, 2005, том 10-11, стр. 997

57. И. И. Волковская, В. Е. Семенов, К. И. Рыбаков. Эффективная высокочастотная магнитная проницаемость компактированных металлических порошковых материалов // Изв. вузов. Радиофизика. 2017. Т. 60, вып. 10. С. 892–903

58. A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, M.A. Sinayskiy, A.G. Astashov, A.V. Vodopyanov, A.A. Sorokin, S.V. Sintsov, Microwave assisted synthesis of WC nanopowder from nanosized multicomponent system W-C produced in thermal plasma reactor, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 100, 2021, 105618, ISSN 0263-4368, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105618>.

59. K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, E. V. Krikun. Microwave sintering – fundamentals and modeling // *J. Am. Ceram. Soc.* 2013. V. 96. P. 1003–1020

60. Yu V Bykov et al 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* 1115 042005

61. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1992

62. Book, *Absorbtion and Scattering of Light by small Particles*, C.F. Bohren, D.R. Huffman, 23 april 1998, doi 10.1002/9783527618156

63. A.Vyskrebentsev and Y. Raizer, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 14, 32 (1973).

64. W. C. Taylor, W. E. Scharfman, and T. Morita, *Advances in Microwaves*, Vol. 7 (Academic Press, 1971).

65. Грачев Л.П., Есаков И.И., Лавров П.Б., Раваев А.А. // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. Вып. 2. С.73–78