

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики  
Российской академии наук»  
(ИПФ РАН)

На правах рукописи

Синцов Сергей Владиславович

РАЗРЯД АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ, ПОДДЕРЖИВАЕМЫЙ В  
СФОКУСИРОВАННЫХ КВАЗИОПТИЧЕСКИХ ПУЧКАХ НЕПРЕРЫВНОГО  
МИЛЛИМЕТРОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

01.04.08 – физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Д.ф.-м.н., доцент,  
Водопьянов Александр Валентинович

Нижний Новгород – 2020

## Содержание

Введение	5
<b>Глава 1. Разряд атмосферного давления, поддерживаемый в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения гиротрона с частотой 24 ГГц</b>	22
1.1 Исследование структуры и динамики разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения	29
1.1.1 Описание экспериментальной установки	30
1.1.2 Изучение пространственно – временной динамики плазменного факела атмосферного давления	38
1.1.3 Лазерная оптическая интерферометрия плазменного факела атмосферного давления	44
1.2 Исследование параметров плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения	54
1.2.1 Измерение температуры возбуждения атомов аргона в плазменном факеле атмосферного давления	55
1.2.2 Измерение колебательной и вращательной температур молекул плазменного факела атмосферного давления	66
1.2.3 Измерение электронной температуры в плазменном факеле атмосферного давления с помощью электрического зонда	79
1.2.4 Измерение электронной плотности в плазменном факеле атмосферного давления методами СВЧ зондирования	86
<b>Глава 2. Разряд атмосферного давления, поддерживаемый в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения гиротрона с частотой 263 ГГц</b>	96
2.1 Описание экспериментального стенда и источника субтерагерцового излучения	98

2.2	Изучение пространственно – временной динамики разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения	104
2.3	Исследование оптических эмиссионных спектров разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения	108
2.3.1	Измерение температуры возбуждения атомов аргона и оценка электронной температуры	110
2.3.2	Измерение колебательной и вращательной температур молекул	114
2.3.3	Оценка электронной плотности по уширению линий водорода серии Бальмера	118
	<b>Глава 3. Плазмохимические приложения разрядов атмосферного давления, поддерживаемых в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения</b>	<b>124</b>
3.1.	Обзор современных способов разложения углекислого газа в разрядах атмосферного давления	125
3.2	Плазменный факел атмосферного давления, поддерживаемый в сфокусированных квазиоптических пучках миллиметрового излучения, локализованный электродинамической структурой	129
3.3	Измерение температурных характеристик плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированных квазиоптических пучках миллиметрового излучения, локализованного электродинамической структурой	135
3.4	Эксперименты по разложению углекислого газа в плазменном факеле атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированных квазиоптических пучках миллиметрового излучения, локализованного электродинамической структурой	146

Заключение	160
Список литературы	163

## Введение

### Актуальность работы

В настоящее время разряды атмосферного давления используются в широком спектре промышленных плазмохимических приложений. Разложение в плазме молекулярных газов позволяет получить целевой продукт реакции в различных агрегатных состояниях [1-5]. Популярными плазмохимическими задачами являются разработка источников озона [6] и окислов азота [7], утилизация углекислого газа до монооксида углерода [8], очистка воздуха от ядовитых и органических примесей [9], разложение соединений фтора и хлора для получения высокочистых или изотопно-обогащенных веществ [10] и пр. Для повышения производительности и рентабельности большинство промышленных плазмохимических процессов целесообразно проводить в разрядах, поддерживаемых при атмосферном давлении [11]. Особый интерес представляют процессы плазменного разрушения молекул с высокой энергией связи, несущих целевой компонент реакции [6-8, 10]. Проведение эффективного разложения таких соединений возможно в неравновесной плазме, где температура электронов близка к энергетическому порогу диссоциации и существенно превышает колебательную температуру молекул и температуру газа [1]. Наличие неравновесного распределения температурных характеристик плазмы позволяет существенно увеличить скорости возбуждения и диссоциации молекул, уменьшить роль обратных реакций с целевым продуктом и, в итоге, увеличить конверсию и энергоэффективность проводимых плазмохимических процессов [2, 3]. Поэтому в настоящее время перспективной задачей современной промышленной плазмохимии является разработка неравновесного источника плазмы атмосферного давления [12].

Основной проблемой создания источника неравновесной плазмы атмосферного давления является выравнивание температурных характеристик разряда из-за высокой частоты столкновений частиц. Конверсия целевого продукта реакции при этом фиксирована и определяется равновесным балансом

протекающих процессов при заданной равновесной температуре [1-3]. Энергетический порог активации реакции разрушения молекулы в таком случае в несколько раз превышает доступную температуру плазмы, что обуславливает низкие производительность и рентабельность в промышленных масштабах [3]. Несмотря на это, в широком спектре плазмохимических задач используются традиционные плазмотроны атмосферного давления (индукционные, дуговые разряды и пр.), которые являются источниками равновесной плазмы [3].

Примером использования неравновесной плазмы при атмосферном давлении является барьерный разряд. Он нашел широкое применение в построении источников озона и монооксида азота [6, 7]. В барьерном разряде газ не успевает нагреться за счет малой длительности токопроводящих микрозарядов, возникающих в узком промежутке между электродами с диэлектрическим барьером [11]. Поскольку реакция получения, например, озона является эндотермической и легко обратимой, снижение температуры проводимого неравновесного процесса позволяет сместить баланс в сторону получения целевого продукта. Однако в барьерных разрядах принципиально невозможно удалить зону реакторную зону от электродов, что накладывает ограничения на проведение плазмохимических процессов с высоким содержанием химически активных соединений. В промышленных приложениях мощность барьерных плазмотронов ограничивается электро- и термо- прочностями используемых диэлектриков. Поэтому эти источники неравновесной плазмы не применимы для решения многих промышленных плазмохимических задач [11, 12].

Перспективным научным направлением, получившим бурное развитие в последние десятилетия, является изучение возможности организации неравновесных плазмохимических процессов в микроволновых разрядах высокого давления [8, 9, 13]. Это обусловлено появлением мощных и надежных источников СВЧ излучения сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн [14, 15]. Разряды атмосферного давления, поддерживаемые мощным микроволновым излучением технологических источников - гиротронов, имеют большой потенциал для решения современных промышленных плазмохимических задач [8, 9, 16].

Особенности механизмов передачи энергии от СВЧ поля газовому разряду атмосферного давления обуславливают ряд важных физических эффектов, которые позволяют выйти за рамки равновесного баланса плазменных параметров и реализовать существенно неравновесное распределение температурных характеристик в плазме [15-19]. В первую очередь речь идет о развитии ионизационно-перегревных неустойчивостей на флуктуациях электронной и газовой плотностей [16]. При этом электронная плотность в областях возникновения неустойчивостей ограничивается величиной, соответствующей максимальному поглощению вводимой энергии. Концентрация электронов и температура газа увеличиваются до тех пор, пока внешнее поле не перестанет эффективно проникать в перегретую область. На практике в микроволновых разрядах высокого давления данный механизм обуславливает появление в плазме ярких нитевидных каналов - филамент, ориентированных вдоль направления колебания вектора напряженности электрического поля волны [8, 9]. Электронная плотность в филаментах на несколько порядков превышает критическое значение для частоты греющего поля, а температурные характеристики имеют неравновесное распределение, несмотря на высокую температуру газа [8, 18]. Благодаря ультрафиолетовому излучению из филамент с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью, вокруг них образуется плазменный ореол, который поглощает значительную долю вводимой СВЧ мощности [17]. Такой механизм возбуждения газа в плазменном ореоле может позволить достигнуть существенно неравновесного распределения температурных характеристик [17-19].

Также с конструктивной точки зрения использование систем квазиоптической фокусировки для нагрева плазмы атмосферного давления позволяет не только увеличить плотность мощности, но и ограничить зону поддержания разряда геометрией пучка. Локализация разряда обуславливает наличие резкой границы между плазмой и окружающим объемом невозбужденного фонового газа. Это позволяет быстро вывести целевой продукт реакции из активной зоны и уменьшить роль обратных процессов. Также благодаря локализации плазмы геометрией пучка, микроволновый разряд может быть удален

от стенок реактора, что позволяет проводить процессы с химически активными соединениями фтора, хлора и кислорода [11].

В данной работе было проведено исследование возможности использования мощных и надежных источников миллиметрового излучения – гиротронов [14, 15], для создания плазмы в потоке газа при атмосферном давлении в непрерывном режиме с существенно неравновесными температурными характеристиками. Для этого были использованы источники непрерывного миллиметрового излучения с частотами 24 и 263 ГГц. Было показано, что электронная температура в реализованных разрядах в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха превышает температуру газа более чем на порядок. Плазменный факел, поддерживаемый в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц, имеет пространственно неоднородную структуру, пронизанную нитевидными плазменными каналами, ориентированными вдоль направления потока газа. Вокруг них образуется область несамостоятельного разряда – плазменный ореол. Было проведено исследование плазменных параметров в филаментах и ореоле, сделаны выводы о механизмах их поддержания. В частности, было показано, что филаменты образуются за счет развития ионизационно-перегревной неустойчивости, а плазменный ореол – за счет диффузионного турбулентного выноса плазмы из перегретых нитевидных каналов. На основании этого сделаны выводы о физических механизмах, позволяющих поддерживать в плазменном факеле существенно неравновесное распределение температурных характеристик.

С точки зрения плазмохимических приложений, локализация пространственно неоднородного разряда в потоке газа сфокусированным квазиоптическим пучком миллиметрового излучения позволяет организовать динамический режим подмешивания в плазменный факел газов окружающей атмосферы. Эффективность представленного способа организации неравновесных плазмохимических процессов была подтверждена в рамках данной работы на примере задачи разложения углекислого газа. На основании полученных результатов были сделаны выводы об эффективности использования мощных

источников миллиметрового излучения для поддержания неравновесной плазмы атмосферного давления.

### **Цели и задачи диссертационной работы**

Целью настоящей работы является исследование возможности использования мощных источников миллиметрового излучения для поддержания плазмы в потоке газа при атмосферном давлении в непрерывном режиме с существенно неравновесными температурными характеристиками.

Для этого были решены следующие задачи:

1. Измерение температурных характеристик (температура электронов, температура возбуждения электронных уровней нейтралов, колебательная и вращательная температуры молекулярных газов, температура газа) разрядов атмосферного давления, поддерживаемых в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения (24 ГГц и 263 ГГц).

2. Измерение электронной плотности в разрядах атмосферного давления, поддерживаемых в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения (24 ГГц и 263 ГГц).

3. Исследование возможности использования неравновесного разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения, для решения современных плазмохимических промышленных задач на примере разложения углекислого газа.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые исследованы свойства и параметры разряда атмосферного давления, поддерживаемого в потоке газа в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного мощного субтерагерцового излучения. В качестве источника был использован гиротрон с частотой излучения 0.263 ТГц. Продемонстрированы существенная неравновесность температурных характеристик разряда данного типа и близость электронной плотности к критическому значению для частоты греющего поля.

2. Впервые для решения задачи плазменного разложения углекислого газа при атмосферном давлении был использован разряд в потоке аргона с углекислым газом, локализованный в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения К-диапазона. В качестве источника был использован гиротрон с частотой излучения 24 ГГц. Достигнутые результаты конверсии углекислого газа (до 31%) и энергоэффективности процессов (до 16%), превышают современные рекордные значения для бескатализаторных разрядов атмосферного давления.

3. Показано, что формирование плазменного ореола в разряде атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения, обусловлено диффузионным турбулентным выносом плазмы из областей с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью.

### **Практическая значимость работы**

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, могут иметь практическое применение в задачах промышленного плазмохимического разложения газовых молекулярных соединений при атмосферном давлении. Использование мощных и надежных источников мощного непрерывного миллиметрового излучения для поддержания разряда в потоке газа при атмосферном давлении позволяет пространственно локализовать область поддержания разряда и реализовать режим турбулентного смешения плазмообразующих газов. В рамках данной работы была продемонстрирована высокая эффективность разложения углекислого газа в плазме, поддерживаемой непрерывным миллиметровым излучением К-диапазона. В качестве источника был использован гиротрон с частотой излучения 24 ГГц. Полученные результаты конверсии углекислого газа и энергоэффективности процессов являются многообещающими на мировом уровне.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В сфокусированных квазиоптических пучках мощного непрерывного излучения гигагерцового и субтерагерцового частотных диапазонов реализовано поддержание неравновесного разряда в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха при атмосферном давлении, в котором средняя электронная плотность превышает критическое значение для частоты греющего поля, и электронная температура более чем в 10 раз превышает температуру газа.

2. В разряде атмосферного давления в потоках аргона и углекислого газа, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке мощного непрерывного миллиметрового излучения К-диапазона, продемонстрировано разложение углекислого газа до монооксида углерода со степенью конверсии свыше 30% при энергоэффективности более 10%.

3. Плазменный факел, поддерживаемый в сфокусированном квазиоптическом пучке мощного непрерывного миллиметрового излучения К-диапазона в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха при атмосферном давлении, имеет неоднородную структуру, состоящую из нитевидных плазменных каналов, ориентированных вдоль направления потока газа и образующихся за счет развития ионизационно-перегревной неустойчивости, и окружающего их плазменного ореола, который формируется за счет диффузионного турбулентного выноса плазмы из нитей.

### **Апробация работы**

По теме диссертации было опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК, 3 публикации в трудах конференций, 11 тезисов конференций. Основные результаты, изложенные в данной работе, были представлены на следующих конференциях:

1. 23-я нижегородская сессия молодых ученых, ННГУ, г. Нижний Новгород, 23-24 мая 2018, устный доклад.

2. 30th Joint Russian-German Meeting on ECRH and Gyrotrons (ECRH-2020), IAP RAS, Nizhny Novgorod, 17-24 June, 2018, устный доклад.
3. 15<sup>th</sup> High Technology Plasma Processes conference (HTTP15), Toulouse, France, 2-6 July 2018, устный доклад.
4. VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии».- ИГХТУ, г. Иваново, 10-15 Сентября 2018г., устный доклад.
5. 24-я нижегородская сессия молодых ученых, г. Нижний Новгород, 21-24 мая 2019, устный доклад.
6. 24th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC24), Naples, Italy (9-14 June 2019), стендовый доклад.
7. International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), Nagoya, Japan, (1 -2 September 2018), стендовый доклад.
8. 11th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy, Montegrotto Terme, Italy, (July 1-5, 2018), стендовый доклад.
9. X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики-2018», Санкт-Петербург, (15-19 октября 2018), стендовый доклад.

### **Личный вклад автора**

Все результаты, представленные в работе, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. Автор участвовал в постановке задач исследований, принимал непосредственное участие во всех экспериментах, описанных в работе. Экспериментальное исследование пространственно-временной динамики плазменного факела, поддерживаемого в сфокусированном непрерывном пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц, методами оптической интерферометрии было проведено совместно с коллегами из Отдела сверхбыстрых процессов ИПФ РАН. Измерение оптических эмиссионных спектров, их обработка и оценки температурных характеристик плазмы были выполнены автором лично. Измерение электронной плотности методами СВЧ зондирования, проведение экспериментов по разложению углекислого газа в

плазменном факеле, поддерживаемом в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения и локализованного электродинамической структурой, было выполнено совместно с коллегами из лаборатории прикладной физики плазмы ИПФ РАН.

## **Структура диссертации**

Диссертационная работа, объемом 172 страницы, содержит 58 рисунков и 4 таблицы. Структурно состоит из введения, трех глав и заключения. Во введении обсуждается актуальность исследования, цели и задачи работы, а также основные положения, выносимые на защиту. В первой главе представлены результаты исследования плазменных параметров разряда атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. В разделе 1.1 настоящей работы представлены описание экспериментальной установки, результаты исследования пространственно – временной динамики плазменного факела. По фотографиям разряда с временем экспозиции 4-100 мкс, полученным с помощью фотокамеры с высокочувствительной CCD матрицей, была описана структура плазменного факела, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. В спектральном диапазоне 450-650 нм в структуре факела были обнаружены нитевидные плазменные каналы, вытянутые вдоль направления потока газа. Вокруг филамент находится область самостоятельного разряда – плазменный ореол, визуально воспринимаемый как основной плазменный объем. Экспериментально было показано, что филаменты берут свое начало на периметре среза трубки газового напуска и направлены вдоль потока плазмообразующего газа независимо от ориентации вектора электрического поля волны. Количество филамент увеличивается с ростом поглощенной мощности, их поперечный размер остается неизменным и составляет 0.4 мм. Было показано, что поперечный размер филамент определяется амбиполярной диффузионной длиной, которая в широком диапазоне параметров разряда не

изменяется и примерно равна экспериментально определенной величине. Методами лазерной интерферометрии было исследовано распределение газовой температуры в плазменном факеле. Показано, что филаменты соответствуют высокотемпературной зоне разряда, а температура газа в плазменном ореоле составляет 600 К и не изменяется с ростом поглощенной разрядом мощности. На основании проведенных оценок было показано, что образование филамент обусловлено развитием ионизационно-перегревной неустойчивости. Экспериментально было продемонстрировано, что температура газа в нитевидных каналах превышает среднее значение в плазменном факеле и составляет 3000 К, а электронная плотность на два порядка превышает критическое значение для частоты греющего поля. Показано, что формирование нитевидных каналов, вытянутых вдоль направления потока плазмообразующего газа, обусловлено газодинамическим выносом плазмы из областей с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью вдоль длины плазменного факела. При этом формирование плазменного ореола происходит за счет турбулентного диффузионного выноса плазмы из филамент. В разделе 1.2 приведены результаты исследования параметров плазмы разряда, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. По эмиссионным спектрам плазменного факела были определены основные температурные характеристики плазменного факела. По эмиссионным линиям аргона в длинноволновой и коротковолновой областях спектра была определена температура возбуждения электронных уровней атомов аргона. По эмиссионным электронно-колебательно-вращательным спектрам второй положительной системы азота, который подмешивается в плазменный факел из окружающей атмосферы, были определены колебательная и вращательная температуры. Показано, что вышеупомянутые температурные характеристики плазменного факела не изменяются в пределах погрешности с ростом поглощенной мощности, а температура возбуждения атомом аргона в 3 раза превышает вращательную температуру молекул азота. С помощью электрического зонда было проведено

измерение электронной температуры в плазменном факеле. Температура электронов тоже не изменяется с ростом поглощенной мощности и составляет 1 эВ, что примерно в 2 раза больше температуры возбуждения атомов аргона и в 7 раз больше температуры газа в факеле. На основании проведенных измерений можно надежно утверждать, что температурные характеристики плазменного факела имеют существенно неравновесное распределение. В работе приведено объяснение полученной динамики температурных характеристик разряда, определена роль молекулярных газов, подмешиваемых в плазменный объем из окружающей атмосферы. Методами СВЧ зондирования было проведено измерение электронной плотности в разряде атмосферного давления, поддерживаемом в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. С учетом частоты электрон-нейтральных столкновений, электронная плотность на 10% превышает критическое значение для частоты греющего поля, не изменяется с ростом поглощенной мощности и составляет  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Во второй главе представлены результаты исследования параметров разряда атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения с частотой 263 ГГц. В разделе 2.1 данной главы описаны источник субтерагерцового излучения и экспериментальная установка. В разделе 2.2 представлены результаты исследования пространственно-временной динамики плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения. Были получены фотографии разряда с временем экспозиции 20 – 1000 нс с помощью фотокамеры со скоростным электронным затвором. Были исследованы структура плазменного факела и характер его распространения. Показано, что в газовой разряде такого типа существует структура, положение, размер и форма которой не изменяются с ростом поглощенной разрядом мощности. Плазменный ореол, окружающий такую структуру, является неоднородным и нестационарным. В разделе 2.3 представлены результаты исследования плазменных параметров

разряда, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в сфокусированном квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения. Аналогично исследованиям, проведенным в разделе 1.2, методами оптической эмиссионной спектроскопии были определены температура возбуждения электронных уровней атомов аргона, колебательная и вращательная температуры молекул азота, подмешиваемых в плазменный объем из окружающей факел атмосферы воздуха. Температурные характеристики имеют существенно неравновесное распределение и слабо выраженную зависимость от поглощенной мощности. Температура возбуждения атомов аргона более чем в 11 раз превышает температуру газа в плазменном факеле и составляет 1.5 – 1.7 эВ. Эта величина примерно в 3 раза больше температуры возбуждения атомов аргона в разряде, поддерживаемом в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. В разделе представлены оценки электронной температуры, приведено объяснение динамики плазменных параметров в зависимости от поглощенной разрядом мощности. В разделе 2.3 представлены результаты измерения электронной плотности в плазменном факеле, поддерживаемом в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения гиротрона с частотой 263 ГГц. Концентрация электронов была определена по штарковскому уширению линий водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  серии Бальмера. Водород в небольшом количестве был подмешан в плазмообразующий газ. С помощью фильтра  $H_\alpha$  с полосой пропускания 650-660 нм было показано, что подмешанный водород равномерно возбуждается во всем плазменном объеме. Электронная плотность составила  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что в два раза больше критической плотности для частоты греющего поля.

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментов по разложению углекислого газа в разряде атмосферного давления в потоках аргона и углекислого газа, локализованного электродинамической структурой и поддерживаемого непрерывным сфокусированным излучением с частотой 24 ГГц. В разделе 3.1 представлен обзор современных плазменных методов утилизации углекислого газа путем его разложения до монооксида углерода. Подробно

обсуждаются преимущества и недостатки разрядов атмосферного давления, поддерживаемых источниками непрерывного сантиметрового излучения. В разделе 3.2 описаны экспериментальная установка и локализирующая металлическая электродинамическая структура, приведены результаты численного расчета распределения напряженности электрического поля внутри нее. Применение металлической электродинамической структуры позволило не только локализовать газовые потоки и разряд, но и существенно увеличить поглощенную разрядом мощность. В разделе 3.3, аналогично разделам 1.2 и 2.3, представлены результаты исследования температурных характеристик плазменного факела, поддерживаемого в сфокусированном пучке непрерывного излучения с частотой 24 ГГц, методами оптической эмиссионной спектроскопии. Показано, что температура возбуждения атомов аргона в 2-3 раза превышает газовую температуру и составляет 0.5 – 0.8 эВ. В разделе 3.4 представлены результаты экспериментов по разложению углекислого газа в неравновесном плазменном факеле атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном пучке непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц и локализованного металлической электродинамической структурой. Характеристиками эффективности разрушения молекул в плазме являются конверсия, которая определяет число разложенных молекул к их исходному количеству, и энергоэффективность, которая характеризует долю мощности, затрачиваемую на процессы диссоциации целевого продукта. В разделе обсуждается динамика вышеупомянутых величин в зависимости от поглощенной мощности и скорости потока плазмообразующей смеси аргон – углекислый газ. Экспериментально было определено оптимальное соотношение компонент газовой смеси аргон – углекислый газа как 5:1. Показано, что увеличение мощности нагрева приводит к увеличению степени конверсии углекислого газа с одновременным уменьшением энергоэффективности. Максимальное полученное значение конверсии углекислого газа составило 31,2% при энергоэффективности 9,5% (мощность нагрева 3 кВт и потоке газовой смеси  $Ar/CO_2$  в соотношении 5:1 40 л/мин). Максимальная энергоэффективность была достигнута при том же значении скорости потока

плазмообразующей смеси и мощности нагрева 1300 Вт на уровне 16,5% при степени конверсии 23.5%. Полученные результаты выглядят многообещающе и превышают многие современные рекордные значения для разрядов атмосферного давления без использования катализаторов.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам экспериментов, представленных в диссертации. В конце работы приведен список цитируемой литературы, включающий 91 наименование.

## **Публикации по теме работы**

### **Статьи**

1. Kornev R. A., Sennikov P. G., Sintsov S. V., Vodopyanov A. V. Microwave Interferometry of Chemically Active Plasma of RF Discharge in Mixtures Based on Fluorides of Silicon and Germanium // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017. Vol. 37, no. 6. P. 1655–1661.
2. Kornev R. A., Sennikov P. G., Shabarova L. V., Shishkin A. I., Drozdova T. A., Sintsov S. V. Reduction of Boron Trichloride in Atmospheric-Pressure Argon–Hydrogen Radiofrequency Induction Plasma // *High Energy Chemistry*. 2019. Vol. 53, no. 3. P. 246–253.
3. Sintsov S., Vodopyanov A., Mansfeld D. Measurement of electron temperature in a non-equilibrium discharge of atmospheric pressure supported by focused microwave radiation from a 24 GHz gyrotron // *AIP Advances*. 2019. Vol. 9, no. 10. P. 1–8.
4. Sintsov S., Tabata K., Mansfeld D., Vodopyanov A., Komurasaki K. Optical emission spectroscopy of non-equilibrium microwave plasma torch sustained by focused radiation of gyrotron at 24 GHz // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2020. Vol. 53, no. 30. P. 541-550.
5. Sintsov S. V., Vodopyanov A. V., Viktorov M. E., Morozkin M. V., Glyavin M. Yu. Non-equilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Torch Sustained in a Quasi-optical Beam

of Subterahertz Radiation // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2020. Vol. 41, no. 6. P. 711–727.

6. Mansfeld D., Sintsov S., Chekmarev N., Vodopyanov A. Conversion of carbon dioxide in microwave plasma torch sustained by gyrotron radiation at frequency of 24GHz at atmospheric pressure // Journal of CO2 Utilization. 2020. Vol. 40. P 191-197.

### **Труды конференций**

1. Vodopyanov A. V., Sidorov A. V., Razin S. V., Dubinov I. D., Sintsov S. V., Proyavin M. D., Glyavin M. Y. Parameters of a CW Plasma Torch of Atmospheric Pressure Sustained by Focused Sub-Terahertz Gyrotron Radiation // International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2018. P. 111–112.

2. Vodopyanov A., Mansfeld D., Sintsov S., Viktorov M. Method for determining plasma density in a magnetic field // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1400, P. 077022.

3. Sidorov A., Glyavin M., Golubev S, Razin S, Sintsov S., Veselov A., Vodopyanov A. Applications of the gas discharge sustained by the powerful radiation of THz gyrotrons // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1400. P. 077032.

### **Тезисы конференций**

1. Синцов С.В., Водопьянов А. В., Корнев Р. А., Шишкин А.Н. // Степень равновесности аргон-водородной и аргон-азотной плазмы атмосферного давления // Тез. докл. «VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии».- ИГХТУ, г. Иваново (10-15 Сентября 2018г.) С.132.

2. Корнев Р.А., Сенников П.Г., Синцов С.В., Водопьянов А.В. // Диагностика химически активной плазмы ВЧЕ разряда в смесях летучих галогенидов с водородом // Тез. докл. «VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии».- ИГХТУ, г. Иваново (10-15 Сентября 2018г.) С.124.

3. Синцов С.В., Водопьянов А. В. // Параметры стационарного СВЧ разряда атмосферного давления, поддерживаемого сфокусированным излучением гиротрона // Тез. докл. «23-я нижегородская сессия молодых ученых», ННГУ, г. Нижний Новгород, (23-24 мая 2018) т.2 с. 48.
4. Sintsov S.V., Vodopyanov A.V., Mansfeld D.A., Viktorov M.E. // Parameters of the atmospheric pressure CW microwave discharge sustained by focused gyrotron radiation // 15<sup>th</sup> HTTP, Toulouse, France (2-6 july 2018) – P. 19.
5. R. Kornev, P. Sennikov, S. Sintsov, A. Vodopyanov // Diagnostics of Chemically Active Plasma of RFCC Discharge in H<sub>2</sub> + SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> + GeCl<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub> mixtures // 11th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy. Book of abstracts. Montegrotto Terme, Italy, July 1-5, 2018. P.111.
6. R. Kornev, P. Sennikov, L. Shabarova, S. Sintsov // RF-IC Plasmatron with Tangential Stabilization of the Gas Flow: Diagnostics of Chemically Active Plasma and Application //11th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy. Book of abstracts. Montegrotto Terme, Italy, July 1-5, 2018. P.112.
7. Мурзанев А.А., Водопьянов А.В., Ромашкин А.В., Синцов С.В., Степанов А.Н. // Интерферометрический контроль параметров плазмы при непрерывном СВЧ разряде в аргоне, поддерживаемом гиротроном // X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики- 2018», Санкт-Петербург, (15-19 октября 2018), стр. 86-87.
8. Синцов С.В., Водопьянов А. В. // Неравновесный разряд атмосферного давления, поддерживаемый непрерывным излучением субтерагерцового гиротрона // Тез. докл. «24-я нижегородская сессия молодых ученых», г. Нижний Новгород, (21-24 мая 2019) т.1 с. 110.

9. Sintsov, S., Vodopyanov, A., Mansfeld, D., Viktorov, M. (2019) Non-equilibrium atmospheric pressure discharge, sustained by focused CW gyrotron radiation with a frequency of 24 GHz. Conference paper ISPC24, Naples, Italy (9-14 June 2019).
10. Vodopyanov, A., Sintsov, S., Viktorov, Sidorov, A., M., Mansfeld, D., Morozkin, M., Fokin, A., Glyavin. M. (2019) Features of the atmospheric pressure CW discharge, sustained by the 263 GHz gyrotron radiation. Conference paper ISPC24, Naples, Italy (9-14 June 2019).
11. Mansfeld, D., Vodopyanov, A., Sintsov, S. (2019) Disintegration of carbon dioxide in a microwave plasma torch sustained by gyrotron radiation at a frequency of 24 GHz at atmospheric pressure. Conference paper ISPC24, Naples, Italy (9-14 June 2019).

## Глава 1. Разряд атмосферного давления, поддерживаемый в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения гиротрона с частотой 24 ГГц

В данной главе проведено исследование неравновесного разряда, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха сфокусированным непрерывным излучением гиротрона с частотой 24 ГГц при атмосферном давлении в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха. Газовый разряд возникает на срезе металлической трубки напуска газа в потоке вытекающего из нее аргона и поддерживается в квазиоптическом пучке линейно поляризованного миллиметрового излучения. Разряд представляет собой плазменный факел, привязанный к металлической трубке газового напуска, имеет диаметр, примерно равный диаметру трубки и длину до 4 см. Факел вытянут вдоль направления волнового вектора электромагнитной волны, перпендикулярно линейно поляризованному полю.

Изучение таких разрядов атмосферного давления, поддерживаемых в квазиоптических пучках миллиметрового излучения, может иметь важное прикладное значение для плазмохимии. В широком спектре плазмохимических задач для эффективного разложения высокостабильных молекул необходимо создание в плазме неравновесных температурных характеристик [1-12, 17-19]. Под температурными характеристиками в данной работе понимается набор температур, описывающих распределение по энергиям различных компонент плазмы:  $T_e$  - температура электронов,  $T_{ex}$  – температура возбуждения электронных оболочек нейтральных атомов (молекул),  $T_{vib}$  – колебательная температура молекулярных газов,  $T_{rot}$  – вращательная температура молекулярных газов,  $T_{gas}$  – поступательная температура газа. Неравновесное распределение температур различных плазменных компонент ( $T_e \gg T_{gas}$ ) позволяет организовать интересные режимы разложения высокостабильных молекул с повышенным энерго вкладом в каналы их диссоциации и возбуждения в отличие от разрядов, имеющих равновесные температурные характеристики [1-12]. Поэтому реализация таких неравновесных плазменных параметров в сравнении с равновесным распределением зачастую позволяет увеличить как скорость разложения молекулярных газов, так и

энергоэффективность проводимых процессов. С точки зрения проведения промышленных плазмохимических процессов, учитывая требования на объемы производства, плазма с неравновесными температурными характеристиками должна поддерживаться при атмосферном давлении. Например, актуальной на сегодняшний день является промышленная задача утилизации углекислого газа путем его разложения плазменными методами до монооксида углерода. Нарбатываемый монооксид углерода может быть использован в некоторых технологических приложениях, что в итоге позволяет организовать замкнутый цикл использования диоксида углерода [8, 20, 21]. В главе 3 данной работы обсуждаются результаты экспериментов по разложению  $\text{CO}_2$  в плазменном факеле атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения гиротрона с частотой 24 ГГц. Также одной из важных и актуальных прикладных промышленных задач является разложение летучих соединений галогенидов. Например, соединения фтора используют для очистки целевого продукта или при его изотопном обогащении методом ректификации [22 - 24]. Ввиду высокой стабильности соединений фтора и хлора, эффективное разложение летучих галогенидов возможно только в неравновесных разрядах.

Особенности механизмов передачи энергии от СВЧ поля газовому разряду высокого давления обуславливают ряд важных физических эффектов, которые позволяют выйти за рамки равновесного баланса плазменных параметров и реализовать существенно неравновесное распределение температурных характеристик в плазме. В первую очередь речь идет о развитии ионизационно-перегревных неустойчивостей на флуктуациях электронной и газовой плотностей [16-19, 25-30]. На практике в микроволновых разрядах высокого давления ( $\nu_{em} > \omega$ ) развитие ИПН обуславливает появление в плазме ярких нитевидных каналов - филамент, ориентированных вдоль направления электрического поля волны. Электронная плотность в филаментах на несколько порядков превышает критическое значение для частоты греющего поля, а температурные характеристики имеют неравновесное распределение, несмотря на высокую

температуру газа. Благодаря ультрафиолетовому излучению из филамент с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью, вокруг них образуется плазменный ореол, который поглощает значительную долю вводимой СВЧ мощности. Такой механизм возбуждения газа в плазменном ореоле может позволить достигнуть существенно неравновесного распределения температурных характеристик. Также с конструктивной точки зрения использование систем квазиоптической фокусировки миллиметрового позволяет не только увеличить плотность мощности, но и ограничить зону поддержания разряда геометрией пучка. Локализация разряда обуславливает наличие резкой границы между плазмой и окружающим объемом невозбужденного фонового газа, что позволяет вывести целевой продукт реакции из активной зоны и уменьшить роль обратных процессов. Благодаря локализации плазмы геометрией пучка, микроволновый разряд может быть удален от стенок реактора, что позволяет проводить процессы с химически активными соединениями фтора, хлора и кислорода.

Большое количество работ посвящено изучению подпороговых микроволновых разрядов в условиях, когда частота электрон нейтральных столкновений существенно превышает циклическую частоту греющего поля. Актуальность исследований в этой области физики плазмы обусловлена в первую очередь потенциальными приложениями в задачах неравновесной плазмохимии [4 - 10].

Широко известно, что в подпороговом режиме поддержания в условиях большого числа столкновений микроволновые разряда могут иметь неоднородную пространственную структуру. Зачастую она определяется наличием в плазменном объеме тонких ярких нитевидных каналов, вытянутых преимущественно вдоль направления электрического поля волны. Механизм возникновения таких филамент связывают с ионизационно – перегревыми неустойчивостями (ИПН), возникающими на флуктуациях плазменных параметров в разряде. По своей физической природе ИПН могут быть разделены на два класса: ионизационно-полевые (электродинамические), обусловленные увеличением амплитуды поля и определяемой ею скорости ионизации в областях

возрастания электронной плотности и газокинетические, связанные с ростом скорости ионизации при увеличении температуры [16-19, 25-30]. В работе [16] рассматриваются линейные и нелинейные стадии развития ИПН в микроволновых разрядах, определены инкременты исследуемых типов неустойчивостей для широкого диапазона параметров.

ИПН играют важную роль в формировании и развитии разряда. В работе [32] проведено экспериментальное и теоретическое исследование микроволнового разряда с развитой стримерной структурой, поддерживаемый в сфокусированном пучке мощного (плотность мощности в области поддержания разряда  $>7$  кВт/см<sup>2</sup>) импульсного сантиметрового излучения с частотой 4 ГГц в широком диапазоне давлений (от 0.1 до 10 бар) в воздухе. В работе обсуждаются различные режимы инициирования разряда на различных структурах, расположенных в фокусе СВЧ пучка (резонансные для частоты греющего поля вибраторы, шарики, диэлектрические структуры и пр.). При малой мощности греющего поля и сравнительно низком давлении ( $v_{em}(p) \approx \omega$ ), микроволновый разряда, развивающийся в областях сильного поля резонансных СВЧ вибраторов, имеет форму плазменных каналов, вытянутых вдоль направления колебания вектора напряженности электрического поля линейно поляризованного излучения. Возникновение таких филамент в областях сильного поля резонансных СВЧ вибраторов авторы связывают с механизмом развития ИПН. Были проведены оценки инкремента ИПН и характерного пространственного масштаба возмущения, вызванного данным типом неустойчивости. Было показано, что характерное время развития ИПН в данном типе разряда по величине близко к длительности импульса СВЧ и примерно составляет 10 мкс. В области высоких давлений ( $v_{em}(p) \gg \omega$ ) разряд имеет выраженную пространственно развитую структуру. Ориентация тонких нитевидных каналов не имеет выделенного направления относительно электрического поля волны, что свидетельствует о стримерном механизме развития данного типа разряда.

В работе [33] представлено экспериментальное изучение филаментарной структуры микроволнового разряда повышенного давления в аргоне,

поддерживаемого излучением с частотой 7 ГГц. Качественно представлено исследование нитевидных плазменных каналов, сделаны оценки профиля распределения температуры в них. Возникновение филамнет, вытянутых вдоль направления колебания вектора напряженности электрического поля линейно поляризованного СВЧ излучения, связывают с развитием ИПН. Для теоретических оценок была использована модель интерференционного равновесия, в рамках которой разряд имеет такие плазменные параметры, обеспечивающие максимально эффективное поглощение внешнего излучения.

В работе [31] представлено качественное экспериментальное исследование структуры аргонового плазменного факела при атмосферном давлении, поддерживаемом непрерывным излучением магнетрона с частотой 2.45 ГГц. Проведена оценка роли добавок молекулярных газов в формировании филамент. В работе [35] проведено экспериментальное исследование плазменных параметров аргонового факела, поддерживаемого непрерывным излучением магнетрона с частотой 915 МГц и поглощенной мощностью до 4 кВт. Методами оптической эмиссионной спектроскопии была продемонстрирована существенная степень неравновесности распределения температурных характеристик данного типа плазменного факела. Температура электронов как минимум в 4 раза превышает температуру газа, которая по проведенным оценкам тонкой вращательной структуры линий ОН составила 1200-2800 К. Электронная плотность, оцененная по уширению водородных линий серии Бальмера, составила  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что на 5 порядков превышает критическую плотность для частоты греющего поля. В работе не обсуждается филаментарная структура плазменного факела, однако наличие столь высокой электронной плотности свидетельствует об ионизационно-перегревом механизме формирования факела [25-34].

Механизмы развития ИПН также были широко изучены и для разрядов, поддерживаемых в микроволновых пучках миллиметрового диапазона длин волн. В работах [7, 9, 34] представлены результаты экспериментального исследования так называемого самостоятельного-несамостоятельного разряда (СНС), инициируемого в воздухе в подпороговом режиме в сфокусированном пучке

мощного импульсного (20 мс, до 600 кВт) миллиметрового излучения с частотой 75 ГГц. Подпороговый разряд инициируется с помощью массива резонансных металлических вибраторов в перетяжке пучка миллиметрового излучения в воздухе (или в смеси с другими газами) при высоком давлении ( $v_{em}(p) \gg \omega$ ). Реализуемый импульсный микроволновый разряд распространяется навстречу падающему пучку СВЧ излучения и имеет существенно неоднородную пространственную структуру, пронизанную тонкими нитевидными каналами, ориентированными вдоль направления колебания вектора напряженности электрического поля. В работе [34] представлены результаты исследования плазменных параметров филамент методами оптической эмиссионной спектроскопии. Показано, что плотность плазмы в филаментах на два порядка превышает критическую для частоты греющего поля, электронная температура достигает 5 эВ, а температура газа меняется в пределах от 3000 до 7000 К. Специфическая структура таких неравновесных филаментарных микроволновых разрядов обуславливает их уникальные плазмохимические свойства [7, 9].

В работах [17, 25-29] был исследован импульсный свободно-локализованный разряд, возникающий в области перетяжки мощного сфокусированного миллиметрового излучения (37 ГГц) в различных газах и в широком диапазоне давлений (0.1 – 760 Торр). Исследованы механизмы развития и динамики основных плазменных параметров микроволновых разрядов, экспериментально измерены зависимости распространения ионизационного фронта разряда в зависимости от параметров поддержания. Было показано, что с ростом давления разряды данного типа изменяют свою форму от эллипсообразных плазматидов до вытянутых вдоль пучка структур, напоминающих форму «рыбьего скелета». Структура разрядов при этом не является однородной, при  $v_{em}(p) \gg \omega$  также наблюдаются тонкие нитевидные каналы, ориентированные вдоль направления электрического поля СВЧ волны. В работах также проведено исследование полупрозрачного гало, окружающего филаментарные структуры. Было показано, что образование такого ореола происходит за счет УФ излучения филамент и в нем может поглощаться до

20% падающей СВЧ мощности, что позволяет поддерживать в нем существенно неравновесные температурные характеристики ( $T_e \gg T_g$ ).

В работе [30] представлено моделирование процессов развития ИПН в свободно локализованном разряде в воздухе атмосферного давления, поддерживаемого излучением с частотой 110 ГГц. Представлен расчет динамики электронной плотности в нитевидных плазменных каналах и проникающего в них внешнего электрического поля волны. Показано, что рост электронной плотности в нитевидных плазменных каналах ограничен пределом, когда внешнее электрическое поле неэффективно осуществляет нагрев за критической плазмы филамент.

В данной главе приведены результаты экспериментального исследования структуры плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. Приведено объяснение механизмов формирования неоднородной филаментарной структуры и плазменного ореола. Также экспериментально было показано, что такой механизм формирования структуры плазменного факела позволяет поддерживать в разряде существенно неравновесное распределение температурных характеристик. По эмиссионным спектрам плазмы были определены температура возбуждения атомов аргона, колебательная и вращательная температуры молекулярных газов плазмы. На основании полученных результатов были сделаны выводы о степени неравновесности данного типа разряда. Было проведено измерение электронной температуры с помощью двойного электрического зонда, продемонстрирован факт отличия температуры возбуждения атомов аргона от температуры электронов. Методами СВЧ зондирования были проведены оценки электронной плотности в плазменном факеле, поддерживаемым в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. Показано, что электронная плотность по порядку величины близка к критической для частоты внешнего поля. С помощью скоростной CCD фотокамеры были получены фотографии разряда с различными временами экспозиции от 4 до 100 мкс. Было проведено исследование

пространственно – временной динамики исследуемого газового разряда. Сделаны выводы о его структуре и характере распространения.

### **1.1. Исследование структуры и динамики разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения**

В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования структуры и динамики плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц при атмосферном давлении.

Известен ряд работ, посвященных изучению свободно-локализованного СВЧ разряда [17-19, 25-29, 32, 34]. Применение квазиоптических систем фокусировки в этих работах позволило локализовать область поддержания разряда и повысить удельный энергозатрат [17-19]. По параметрам поддержания, такие микроволновые разряды можно разделить на следующие типы:

- По режиму нагрева (импульсные и непрерывные)
- По давлению (от  $10^{-3}$  бар до нескольких десятков бар)
- По газовому составу плазмообразующей смеси
- По частоте нагрева (от единиц до нескольких сотен гигагерц)
- По уровню мощности нагрева. Поддержание разряда в глубоко допробойных ( $E < 0.1E_{\text{проб}}$ ), допробойных ( $0.1E_{\text{проб}} < E < 0.9E_{\text{проб}}$ ), пробойных ( $0.9 E_{\text{проб}} < E < 1.1 E_{\text{проб}}$ ) и надпробойных полях ( $E > E_{\text{проб}}$ )

В своем большинстве существующие ныне источники СВЧ излучения, которые позволяют достичь пробойных и надпробойных значений поля для различных газов при атмосферном давлении, являются импульсными [14]. Для микроволновых разрядов, поддерживаемых непрерывным излучением, при атмосферном давлении в основном характерны глубоко допробойные и допробойные режимы поддержания.

В данной главе приведены результаты исследования разряда в непрерывных миллиметровых волнах в глубоко допробойных условиях ( $E < 1.9$  кВ/см). В качестве

источника миллиметрового излучения был использован технологический гиротрон с частотой 24 ГГц и мощностью до 5 кВт. Частота использованного источника излучения соответствует граничному значению сантиметрового диапазона длин волн (0.3 – 30 ГГц). Однако в данной работе излучение этого источника будет называться миллиметровое, поскольку распространение квазиоптических пучков с длиной волны 12.5 мм соответствует динамике волн миллиметрового диапазона (30-300 ГГц).

### **1.1.1. Описание экспериментальной установки**

На рисунке 1.1 представлена фотография технологического гиротрона (24 ГГц, до 5 кВт), использованного для поддержания плазменного факела атмосферного давления. Непрерывное миллиметровое излучение гиротрона, проходя через линию передачи, преобразуется в моду  $TE_{11}$  круглого волновода с линейной поляризацией. После этого миллиметровое излучение с линейной поляризацией вводится в газоразрядную камеру через герметичный СВЧ ввод [36 - 38].

На рисунке 1.2 представлено распределение электрического поля  $TE_{11}$  моды в поперечном и продольном сечениях круглого волновода диаметром 32 мм. Расчет выполнен в программе CST (Student Edition). Для максимальной выходной мощности излучения гиротрона 5 кВт, максимальное значение электрического поля в центре круглого волновода составило 1.3 кВ/см. Через узел ввода излучение попадает в газоразрядную камеру, где фокусируется с помощью параболического зеркала (рисунок 1.3).



Рисунок 1.1. Фото гиротронного комплекса.

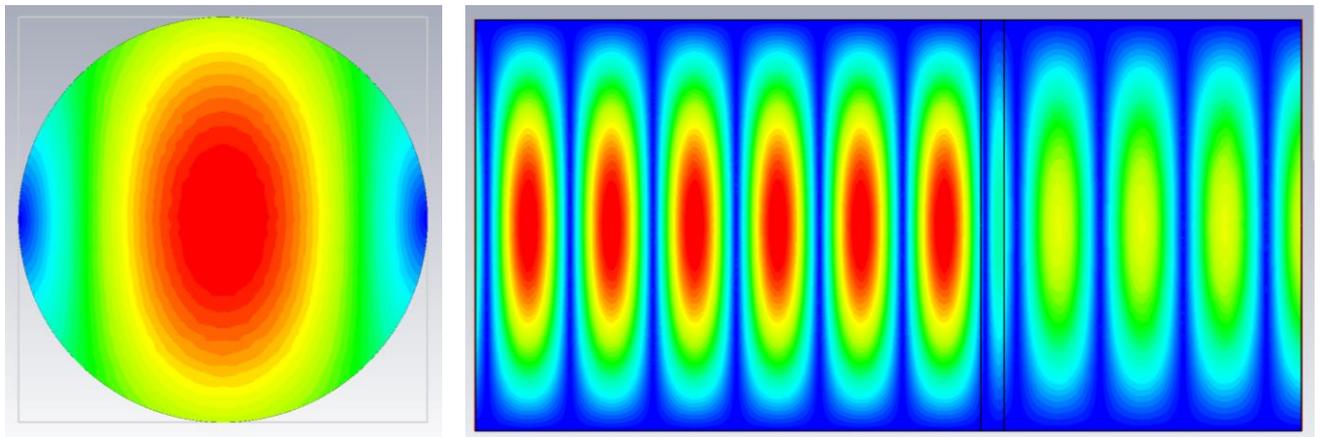


Рисунок 1.2. Распределение абсолютного значения электрического поля  $TE_{11}$  моды в поперечном и продольном сечениях круглого волновода.

На рисунке 1.4 представлено распределение электрического поля при распространении электромагнитной волны от волновода к зеркалу. Данные этого расчета были начальными условиями для расчета распределения поля и плотности мощности от зеркала к точке перетяжки пучка. На рисунке 1.5 представлен расчет электрического поля падающей электромагнитной волны при распространении от



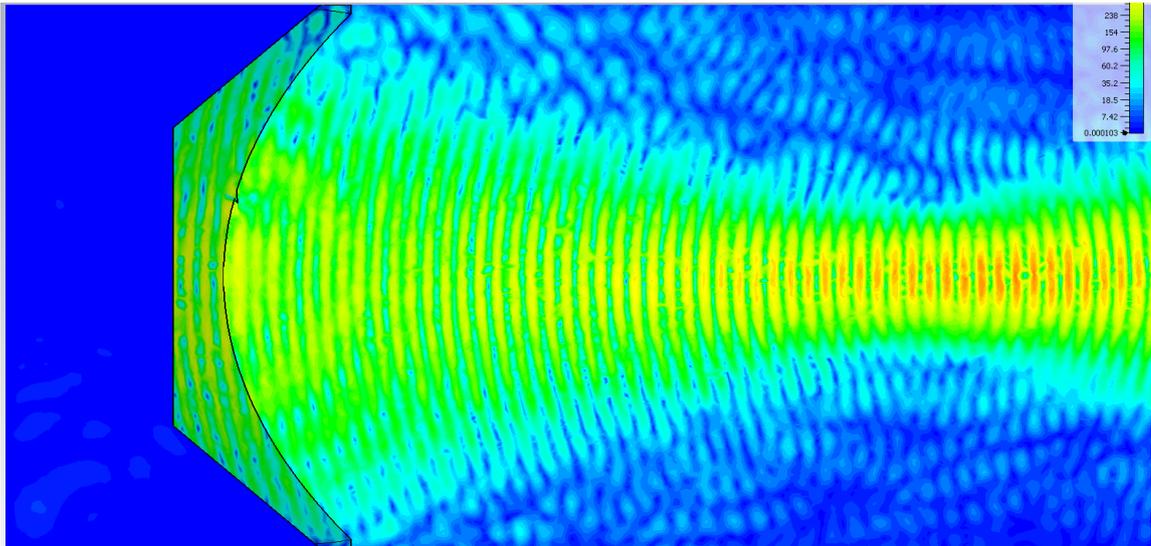


Рисунок 1.5. Расчет электрического поля при распространении от волновода до области фокусировки.

Описанная выше система квазиоптической фокусировки позволила интегрально увеличить плотность мощности в области перетяжки в сравнении с максимумом плотности мощности в волноводе более чем в 2 раза. На основании проведенных расчетов была получена формула (1.1) для оценки плотности мощности в поперечном сечении пучка на расстоянии  $h$  от центра зеркала при выходной мощности излучения  $P$ :

$$\rho \left[ \frac{\text{кВт}}{\text{см}^2} \right] = 1.27 \frac{P [\text{кВт}]}{(20.5 - 0.58h [\text{см}])^2} \quad (1.1)$$

Разряд поддерживался в металлической герметичной газоразрядной камере, фотография и схема которой представлены на рисунке 1.6. Камера подобной конструкции с квазиоптической системой фокусировки использовалась в работах по получению наноразмерных порошков [38].

Достигнутая вакуумная плотность с натеканием менее  $10^{-6}$  Торр·л/с позволяла откачивать камеру форвакуумным насосом до остаточного давления на уровне  $10^{-1}$  торр. Размеры газоразрядной камеры, конструкция и расположение функциональных и диагностических окон были оптимизированы для проведения экспериментов по поддержанию плазменного факела в квазиоптическом пучке

непрерывного миллиметрового излучения. Все фланцевые соединения были выполнены по вакуумному стандарту ConFlat (CF). На корпусе камеры предусмотрены фланцевые входы для герметичного подключения газового напуска и откачки.

Фокусирующее зеркало крепилось к камере с помощью специального юстировочного узла, регулировка которого позволяла изменять положение перетяжки пучка внутри камеры. Юстировка осуществлялась таким образом, чтобы ось пучка совпадала с осью симметрии камеры, а область перетяжки пучка находилась в центре поперечного сечения системы. Финальная юстировка пучка была выполнена экспериментально. На рисунке 1.7 представлена фотография картонной бумаги со следом, оставленным сфокусированным пучком миллиметрового излучения на различных расстояниях от области перетяжки.

Напротив области перетяжки пучка, в которой поддерживался плазменный факел, на торце камеры находятся вакуумные дверцы быстрого доступа CF160 с кварцевыми окнами, через которые осуществлялся визуальный контроль за разрядом и его съемка на скоростную камеру с CCD матрицей. Оптические эмиссионные спектры также снимались через эти окна. Спектральная чувствительность матрицы спектрометра была откалибрована с учетом спектра пропускания окон.

Внутри газоразрядной камеры также располагается калиброванный калориметр, который представляет собой систему тефлоновых трубок с постоянным протоком воды. По разнице температур входящего и выходящего потоков воды определяется мощность, поглощенная водой. Дополнительно эти значения были откалиброваны для всех значений доступного диапазона мощностей излучения гиротрона, что в дальнейшем позволяло учесть потери энергии на нагрев стенок камеры. Плазменный факел поглощал часть вводимой мощности, величину которой можно было оценить по показаниям калориметра. В момент инициирования разряда во временной зависимости мощности, поглощенной водяным контуром калориметра, наблюдался резкий провал. По величине такой

ступеньки, нормированной на рассчитанный поправочный коэффициент, определялась доля мощности, поглощенная разрядом.

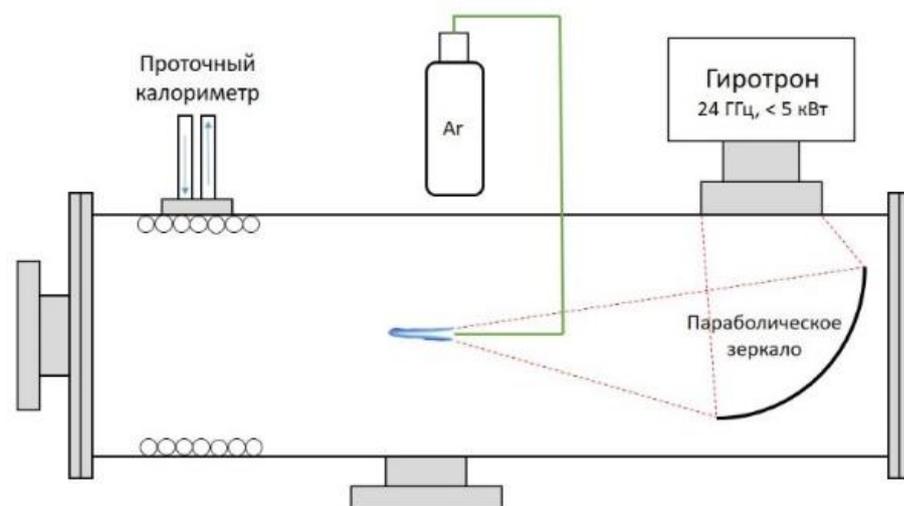
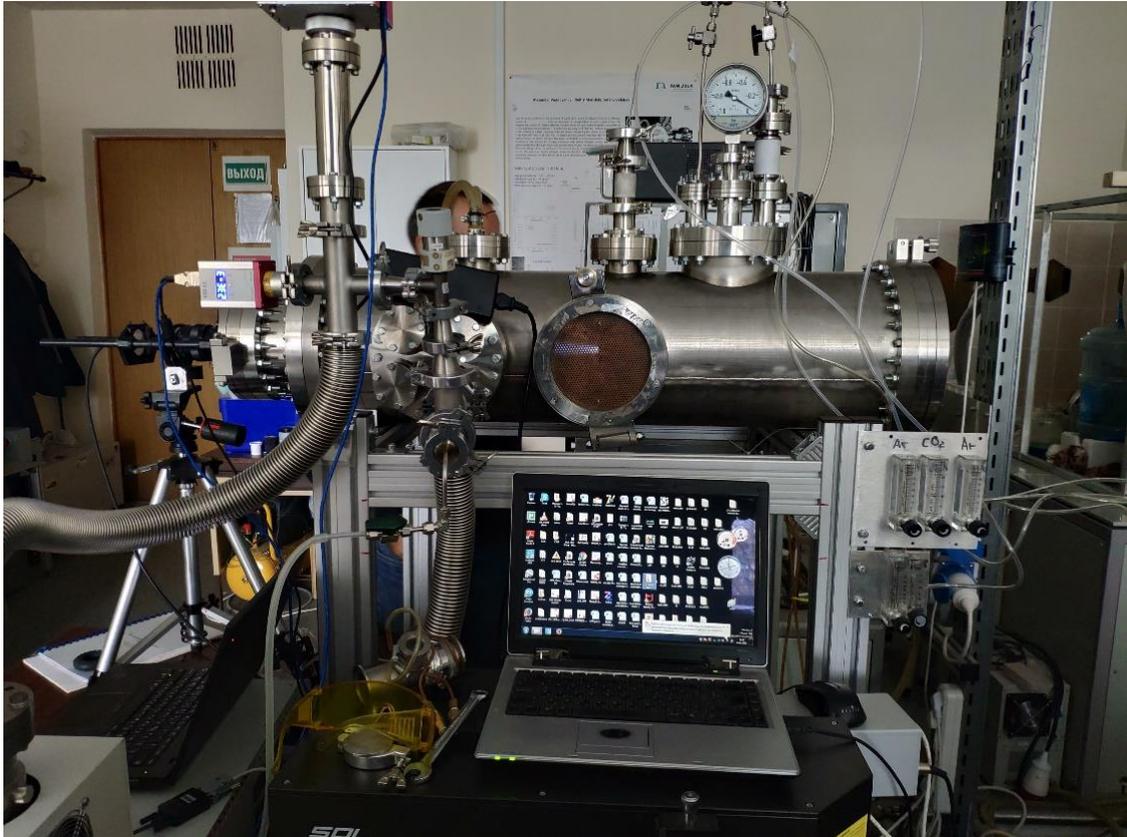


Рисунок 1.6. Фотография и схема газоразрядной камеры.

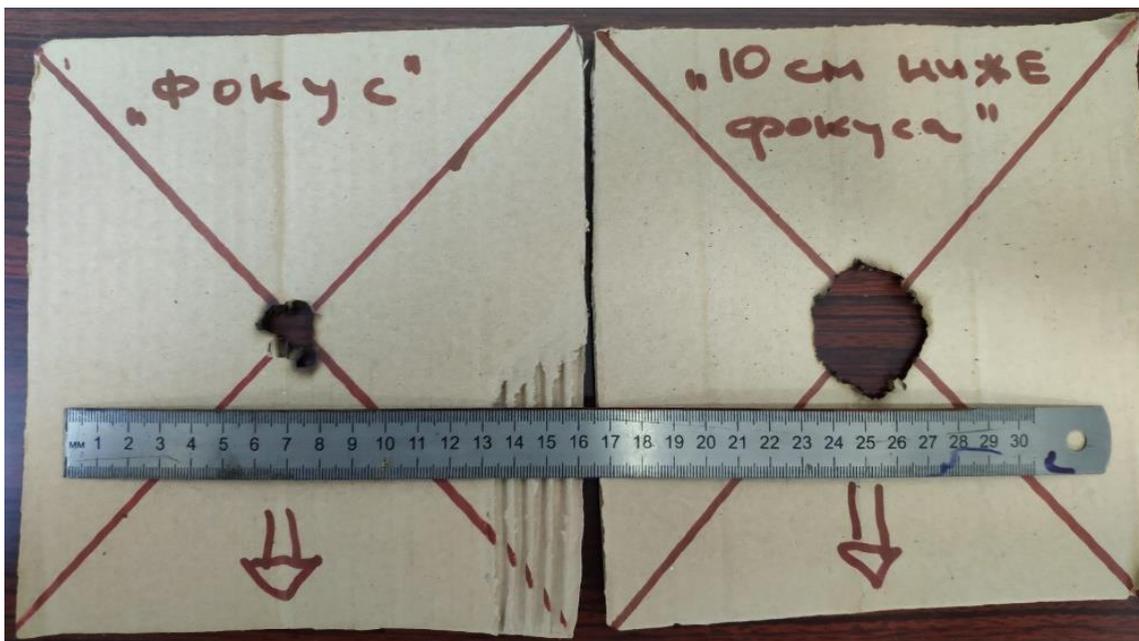


Рисунок 1.7. фотография картонной бумаги со следом, оставленным сфокусированным пучком миллиметрового излучения на различных расстояниях от области перетяжки.

В центре области перетяжки пучка помещалась металлическая трубка газового напуска, по которой осуществлялась подача аргона. Положение металлической трубки выставлялось по отметкам, оставленным СВЧ излучением на картонной бумаге при юстировке пучка. Трубка ориентирована параллельно направлению распространения линейно поляризованного пучка СВЧ и перпендикулярно направлению колебания вектора напряженности электрического поля волны. Внутренний диаметр трубки газового напуска равен 2 мм, а внешний 4 мм. Характерные размеры трубки меньше длины волны греющего поля, поэтому ее внесение в область фокусировки не сильно искажает картину силовых полей, что дополнительно было подтверждено численными расчетами. Для инициирования разряда в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения в потоке аргона, выходящем из металлической трубки, достаточно коснуться её среза заостренным металлическим предметом. На остриях напряженность внешнего электрического поля резко возрастает вплоть до пробойного уровня. Инициирование разряда

происходит при выходной мощности СВЧ излучения на уровне 900 Вт, что соответствует напряженности поля в области перетяжки пучка на уровне 0.8 кВ/см.

Разряд представляет собой вытянутый плазменный факел, длиной от 2 до 4 см и диаметром, равным внешнему диаметру трубки газового напуска (рисунок 1.8). Поток аргона можно было регулировать с помощью поплавкового ротаметра в пределах от 5 до 30 л/мин.



Рисунок 1.8. Фото факела, поддерживаемого сфокусированным излучением гиротрона с частотой 24 ГГц. Направление распространения СВЧ слева направо. Время экспозиции 0.1 с.

Поддерживать такой плазменный факел удавалось при выходной мощности излучения в пределах от 0.9 до 5 кВт. С помощью калориметра, размещенного внутри камеры, была определена доля мощности, поглощенная разрядом. Она составляет примерно 10% от выходной мощности и варьируется в пределах от 100 до 500 Вт [36, 37]. Столь малый коэффициент поглощения излучения связан с тем, что площадь поперечного сечения пучка в области перетяжки примерно в 10 раз больше площади поперечного сечения плазменного факела. Таким образом, большая часть СВЧ мощности проходит мимо разряда, не оказывая на него влияния.

На рисунке 1.9 представлена зависимость длины плазменного факела от поглощенной мощности. Длина факела изменяется пропорционально величине

поглощенной мощности. Размер плазменного факела обусловлен пространственным распределением поля в области перетяжки пучка. Плазма существует там, где напряженность электрического поля достаточна для ее поддержания [36].

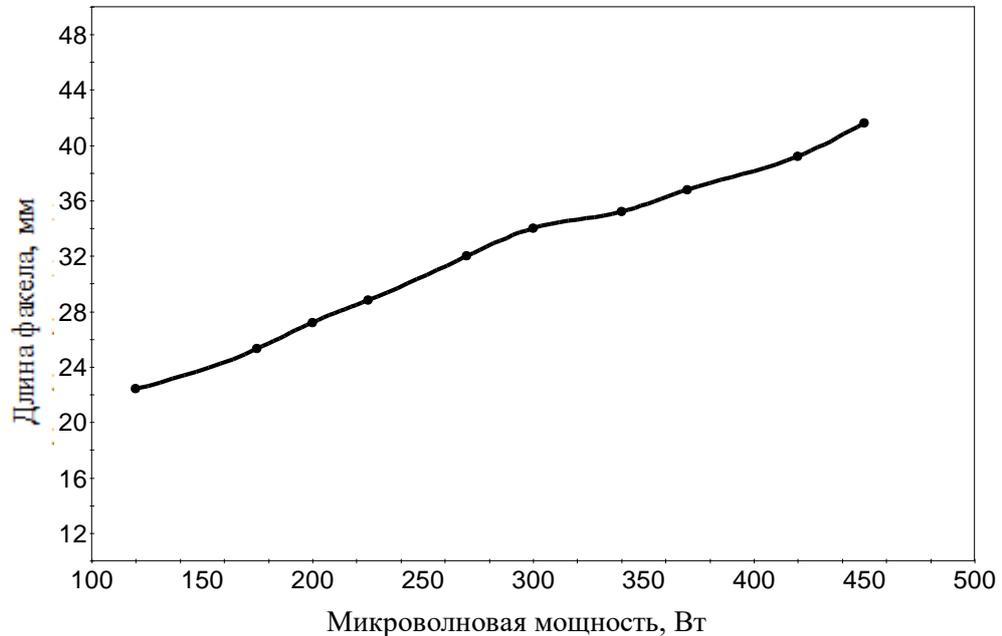


Рисунок 1.9. Зависимость длины факела от поглощенной мощности.

Такая линейная зависимость объясняется тем, что с увеличением мощности падающего СВЧ излучения, все дальше и дальше от среза трубки газового напуска выполняются условия для существования плазмы.

### 1.1.2. Изучение пространственно – временной динамики плазменного факела атмосферного давления

Для изучения пространственно – временной динамики плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц, были получены фотографии разряда с помощью скоростной камеры с высокочувствительной CCD матрицей (SDU – 205, «Спецтехника»). Съемка разряда осуществлялась сбоку относительно направления распространения СВЧ. Изображение факела фокусировалось с помощью системы линз и зеркал на входе камеры. Минимальное время экспозиции снимков 4 мкс [39]. На рисунке 1.10

представлены фотографии разряда при различных режимах нагрева (900, 1400, 2000, 2700 Вт), с временами выдержки 4, 12, 100 мкс, поток аргона 10 л/мин. Изображения факела на полученных фотографиях является размытым, что обусловлено наличием плазменного ореола, окружающего разряд. На фотографиях с временами выдержки 4 и 12 мкс структура факела является неоднородной и нестационарной. Наблюдаются пространственные боковые неоднородности, размером не более 1 мм. Такие пространственные неоднородности усредняются на временах выдержки порядка 100 мкс. На фотографиях разряда, выполненных с этим временем экспозиции, отсутствуют боковые неоднородности, форма и структура факела остаются неизменными от фотографии к фотографии. Отсюда следует, что характерный временной масштаб возникновения пространственных неоднородностей в таком разряде меньше 100 мкс. Визуально факел представляет собой стабильный непрерывный разряд, однако на временах, менее 100 мкс, структура и форма факела изменяются.

Для изучения таких вытянутых плазменных структур, возникающих в разряде, поддерживаемом в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения, были получены фотографии разряда в различных спектральных диапазонах. Набор использованных оптических фильтров позволял последовательно покрыть весь видимый диапазон длин волн, с шагом 50 – 200 нм. В синей и красной областях спектра не наблюдалось явного изменения структуры факела относительно снимков без фильтра. Самый интересный результат наблюдался через фильтр с полосой пропускания 450-650 нм. На рисунке 1.11 представлены фотографии разряда для мощностей нагрева 1400 и 2000 Вт, сделанные через такой оптический фильтр и без него. Время экспозиции для всех фотографий 100 мкс, поток аргона 10 л/мин. Фотографии, выполненные через оптический фильтр, были дополнительно обработаны с целью повышения контрастности, в следствии чего на них появились шумы матрицы в виде черных точек.

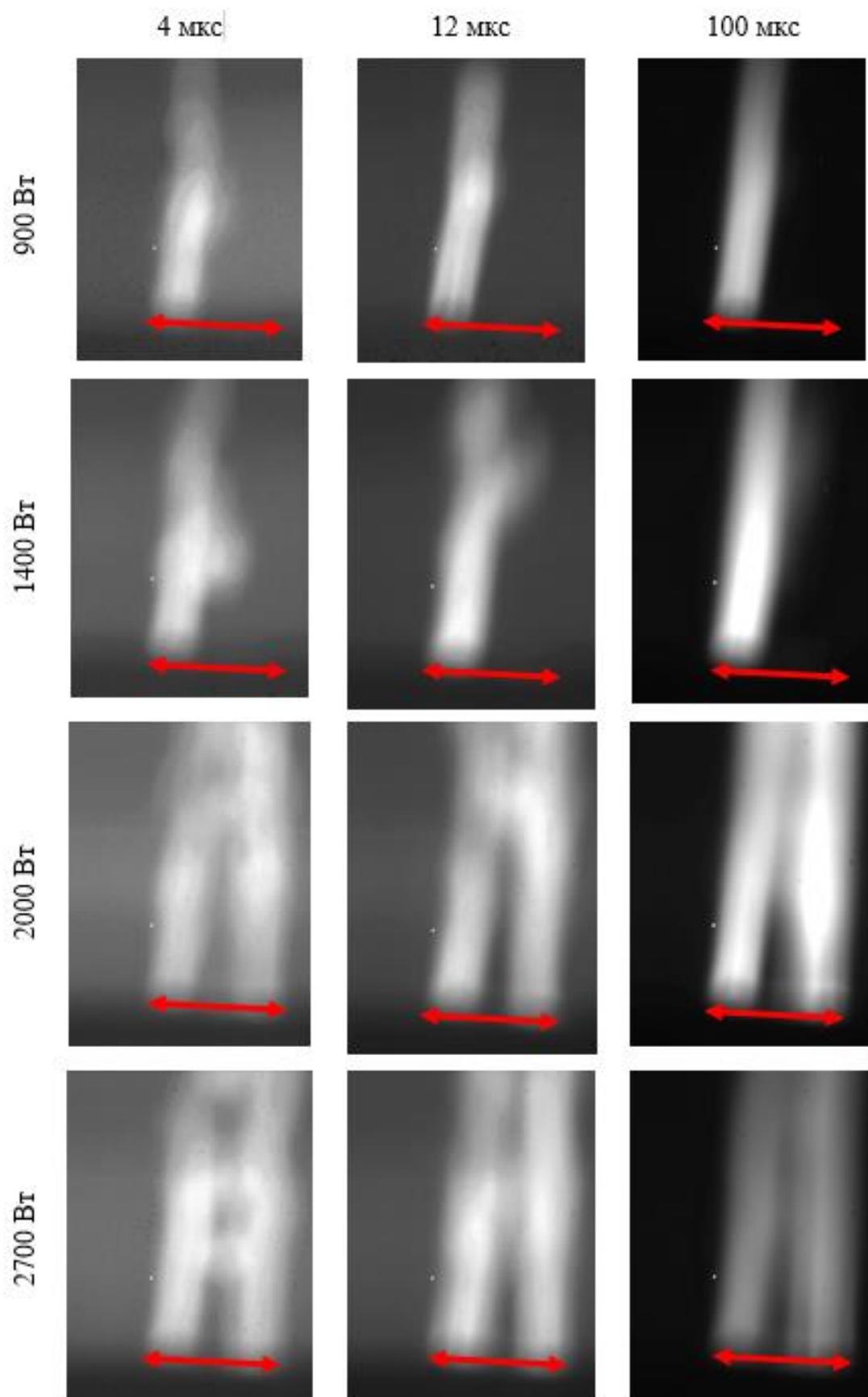


Рисунок 1.10. Фотографии разряда. Красная стрелка указывает положение и диаметр (4 мм) среза трубки газового напуска.

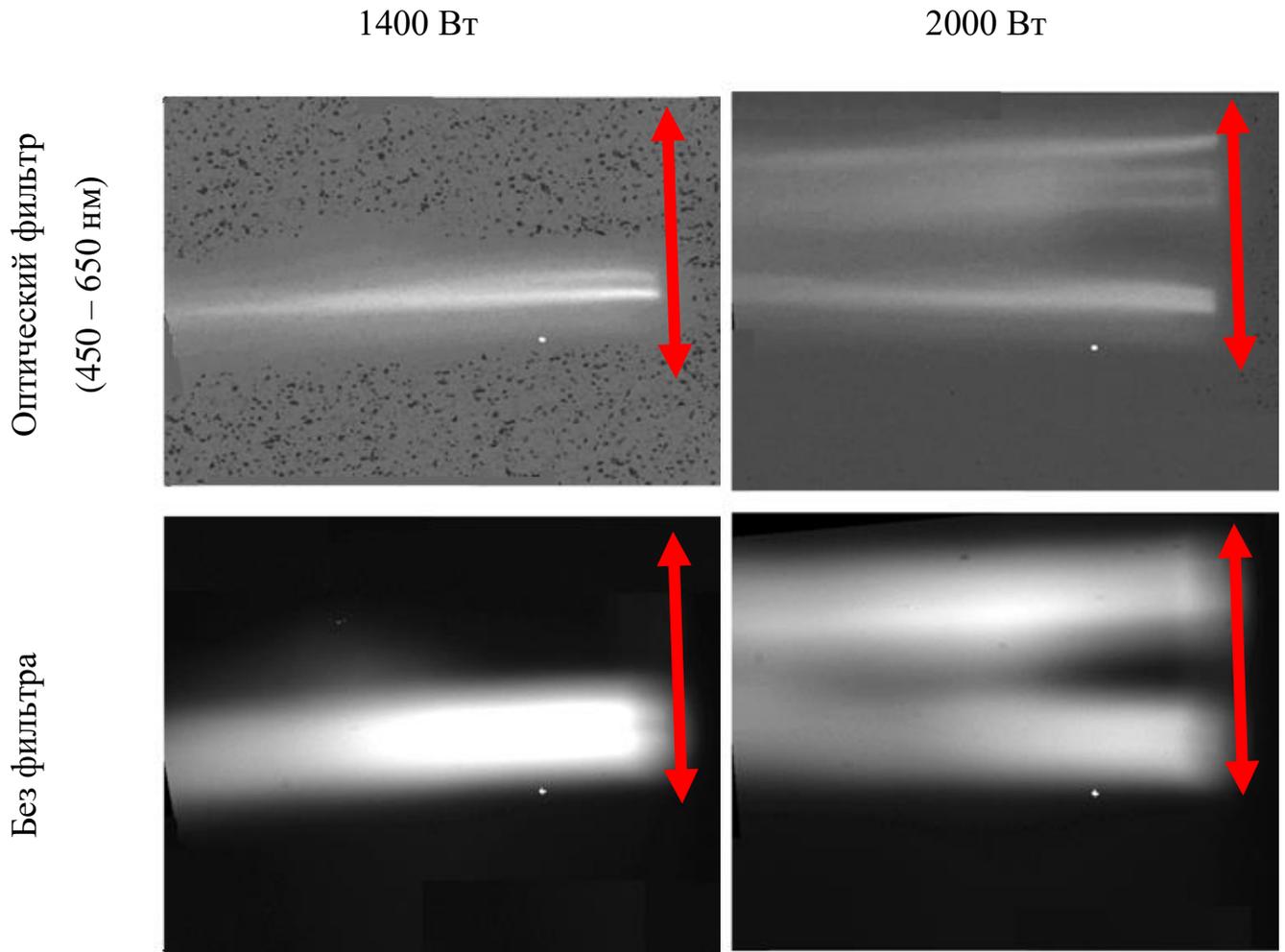


Рисунок 1.11. Фотографии разряда на скоростную камеру без фильтра и через оптический фильтр с полосой пропускания 450 – 650 нм.

При мощности нагрева 1400 Вт наблюдаются две локализованные нитевидные структуры, вытянутые вдоль направления распространения разряда. Такие филаменты существенно тоньше основного тела факела и берут свое начало на срезе металлической трубки газового напуска. При увеличении мощности нагрева до 2 кВт, количество таких нитевидных структур в плазменном факеле увеличивается. Они неравномерно расположены по периметру среза трубки. При дальнейшем увеличении мощности, их количество продолжает увеличиваться. Возникновение филаментарных структур имеет пороговый характер в зависимости от величины внешнего поля, поскольку обусловлено лишь величиной мощности, вводимой в газоразрядную камеру. Поэтому нитевидные каналы возникают на

металлических неоднородностях среза трубки газового напуска, где имеет место увеличение напряженности электрического поля. Ввиду возможного нарушения симметрии в расположении трубки относительно квазиоптического пучка в месте его перетяжки, величина электрического поля в этой области может меняться. Это обуславливает возникновение таких нитевидных структур в определённых местах среза трубки газового напуска: в этих областях величина электрического поля достаточна для возникновения плазменных каналов. С увеличением мощности нагрева условия инициирования филамент начинают выполняться в разных точках среза трубки, привязанных к тем или иным неровностям. Данные утверждения были подтверждены экспериментально. Срез трубки был отполирован и не имел явных неоднородностей. Положение трубки было изменено на 0.5 см относительно своего исходного положения, для которого были сделаны фотографии ранее. Отвод трубки от области перетяжки пучка ухудшил пробойные условия, разряд получалось инициировать при мощности нагрева в 1300 Вт. С изменением положения трубки относительно области перетяжки пучка миллиметрового излучения, изменилось и положение первой возникающей в разряде филаменты. С увеличением мощности нагрева, положение других филаментарных структур также изменялось. Это означает, что возникновение таких нитевидных структур обусловлено величиной поля в области возле среза газовой трубки.

Также важно отметить, что толщина филамент не изменяется от величины вводимой мощности и составляет 0.4 мм. Такую толщину имеют как «первые» филаменты, появившиеся при минимальной мощности инициирования разряда, так и все остальные, появляющиеся с увеличением мощности нагрева.

На рисунке 1.12 представлен типичный эмиссионный спектр факела с выделенной полосой пропускания использованного фильтра. Интересным является тот факт, что филаментарные образования получилось выделить только в области 450 – 650 нм. Точнее, из всего объема плазмы, только филаментарные образования светят в этом диапазоне длин волн. В данном типе газового разряда в качестве плазмообразующего газа был использован аргон. Разряд поддерживался в окружающей атмосфере воздуха.

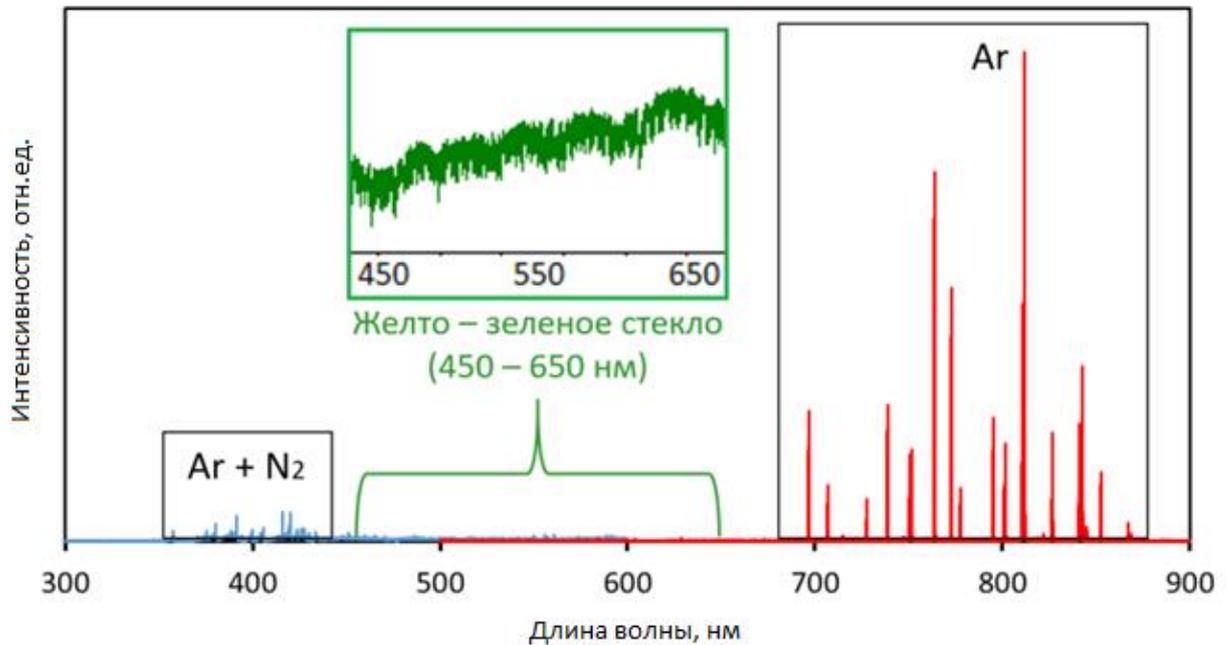


Рисунок 1.12. Типичный эмиссионный спектр плазменного факела с выделенной полосой пропускания использованного фильтра.

Соответственно, в спектре такого плазменного факела могут наблюдаться эмиссионные линии аргона, азота, кислорода и их соединений. Содержание примесей молекулярных газов в атмосфере в плазменном объеме мало, поэтому можно утверждать, что форма факела, наблюдаемая на фотографиях, обусловлена эмиссионными линиями аргона. Но в диапазоне длин волн 450 – 650 нм нет интенсивных линий аргона. Это означает, что в филаментах есть спектральный континуум, который может свидетельствовать о повышенной газовой температуре в сравнении с основным плазменным объемом. Данное предположение будет подтверждено в разделе 1.2.

Также было экспериментально показано, что филаменты ориентированы только вдоль направления потока газа, независимо от направления вектора электрического поля волны. На рисунке 1.13 представлено несколько фотографий разряда, сделанных при различных ориентациях направления потока газа относительно волнового вектора и вектора напряженности электрического поля СВЧ пучка.

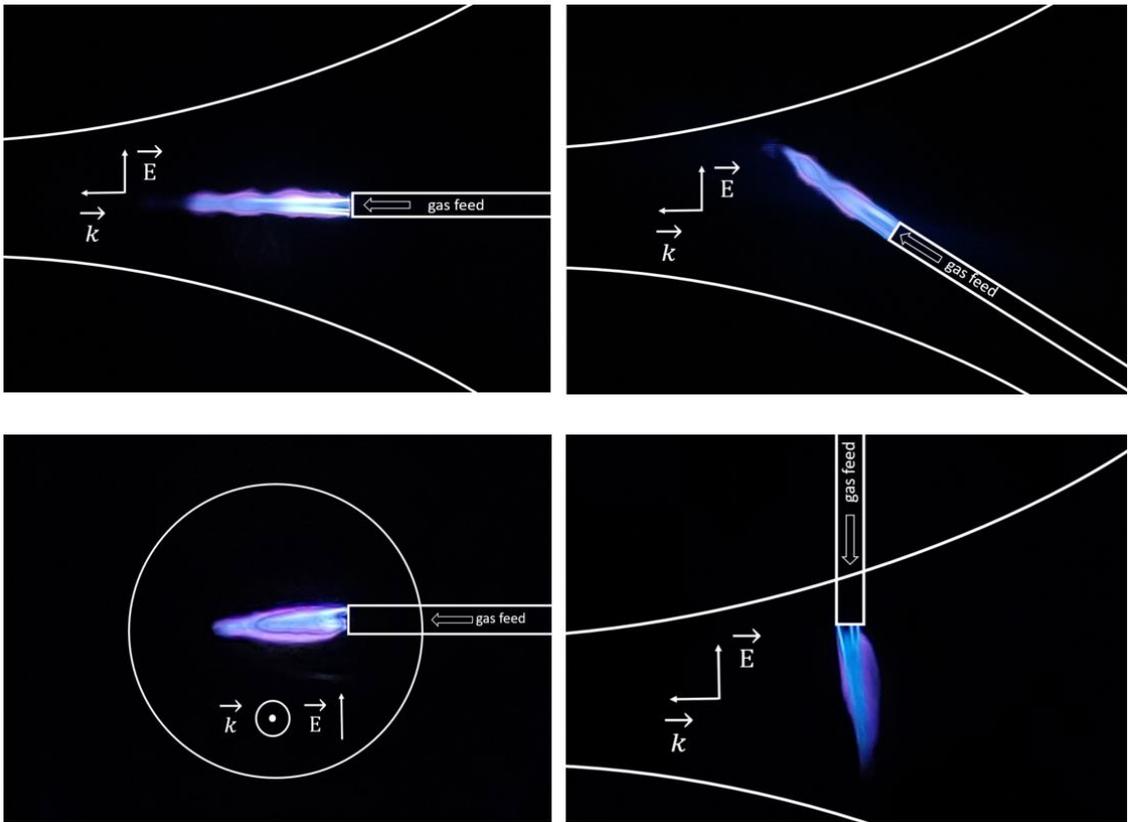


Рисунок 1.13. Фотографии плазменного факела при различных ориентациях направления потока газа относительно волнового вектора и вектора напряженности электрического поля СВЧ пучка.

Это означает, что в микроволновом разряде данного типа образование филамент обусловлено газодинамическим выносом плазмы вдоль направления потока газа.

### 1.1.3. Лазерная оптическая интерферометрия плазменного факела атмосферного давления

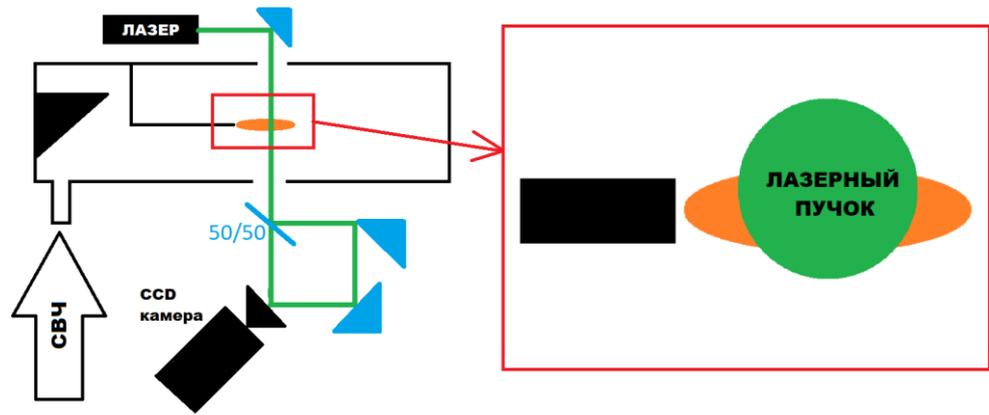
Методами лазерной оптической интерферометрии было проведено исследование пространственного распределения поступательной температуры в области поддержания плазменного факела. Суть такой диагностической техники заключается в определении дополнительного приобретаемого набега фазы зондирующего лазерного луча, прошедшего через плазменный факел. Такой дополнительный набег фазы связан с отличием показателя преломления плазмы от показателя преломления окружающего воздуха, который можно определить по формуле:

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{L(N_{air} - N_{pl})}{\lambda} \quad (1.2)$$

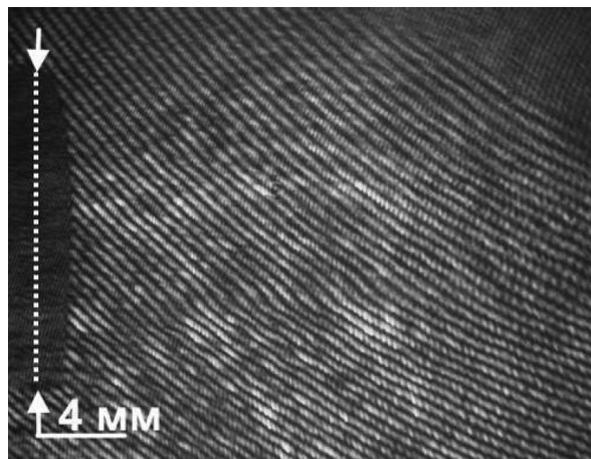
где  $\Delta\varphi$  – приобретаемый набег фазы,  $L$  – характерный размер факела,  $N_{air}$  – показатель преломления воздуха,  $N_{pl}$  – показатель преломления газа, содержащегося в плазменном объеме.

Поскольку плазменная частота на три порядка меньше частоты зондирующего лазерного излучения ( $5.6 \cdot 10^{14}$  Гц), то набег фазы сигнала, обусловленный электронной компонентой, много меньше набега фазы, обусловленного искажением показателя преломления из-за нагрева газа. Зная пространственное распределение показателя преломления плазмы, который однозначным образом связан с концентрацией газа, можно пересчитать распределение поступательной температуры в предположении изобарности такого процесса.

Для определения температурного поля в области поддержания разряда использовался интерференционный метод. На рисунке 1.14(а) представлена схема эксперимента. В качестве источника зондирующего излучения был использован непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 10 мВт. Изображение разряда формировалось с помощью линзы и принималось камерой с высокочувствительной CCD матрицей (SDU – 205, «Спецтехника»). Между линзой и камерой был установлен интерферометр Майкельсона. При формировании интерференционной картины, зондирующий плоскопараллельный луч только частично захватывал область факела. Часть зондирующего излучения, проходившая мимо разряда, являлась опорным плечом в схеме интерферометра. Путем наложения опорного сигнала и луча, прошедшего через плазменный объем, получали интерферограмму, представленную на рисунке 1.14(б). Её анализ позволил определить пространственное распределение плотности и температуры газа в области разряда.



(а)



(б)

Рисунок 1.14. (а) Схема эксперимента по интерференционному контролю температурного поля в области поддержания разряда; (б) Типичная интерферограмма разряда.

Поскольку для переноса изображения факела была использована однолинзовая система, фазовые фронты зондирующей и опорной волн в плоскости изображения были сферическими, что обуславливает формирование интерференционных картин с искривленными полосами. Изменение фазовой картины, внесенное горячим газом, наблюдается около нижнего края среза трубки газового напуска.

Для обработки полученных интерферограмм был использован программный пакет IDEA 1.7 [39]. Дополнительно для формирования усредненной картины

распределения температурных полей, было выполнено преобразование Абеля в предположении цилиндрической симметрии плазменного факела. На рисунке 1.15 приведены картины набега фазы зондирующего излучения в области поддержания разряда. Синий прямоугольник соответствует положению среза трубки. Время выдержки камеры 3 с.

На данном рисунке переход от красного цвета к синему соответствует увеличению поступательной температуры (уменьшению плотности газа). Чувствительность интерферометрических измерений не позволяла выделить область смешения аргона и окружающего воздуха. Поэтому данные картины отображают только распределение температуры в области разряда. Чувствительность такой методики не позволяла определить плотность газа, соответствующую температуре, превышающей 1400 К. Это связано с тем, что при зондировании газа, с температурой больше 1400 К, набег фазы зондирующего излучения на длине факела неотличим в пределах чувствительности от опорного. По полученным распределениям набега фазы зондирующего луча была определена картина распределения температуры газа в области поддержания разряда. На рисунке 1.16 представлен результат пересчета температуры газа в различных сечениях плазменного факела (сечения на рисунке отмечены цветом, соответствующем цвету кривой на графике справа). Можно видеть, что высокотемпературная область разряда, с температурой больше 1000 К, соответствует положению нитевидных филаментарных образований. С увеличением мощности нагрева от 900 Вт до 1400 Вт наблюдается увеличение размеров такого плазменного филаментарного образования и его температуры. При увеличении мощности от 1400 Вт до 2000 Вт и далее до 2700 Вт, наблюдается появление новых филаментарных образований в новых точках среза трубки газового напуска. Температура газа в этих филаментах при мощности нагрева 900 и 1400 Вт достигла в пике предельного значения для применимости данной методики в 1400 К. При больших мощностях нагрева пересчитать поступательную температуру не удавалось, что означает факт превышения 1400 К. На рисунке 1.12 представлено изображение таких нитевидных плазменных образований в



подтверждает факт того, что возникновение таких филамент на срезе трубки газового напуска имеет пороговый характер по величине электрического поля. Увеличение напряженности электрического поля в области возникновения разряда приводит к появлению новых высокотемпературных филаментарных образований и дополнительному нагреву уже существующих.

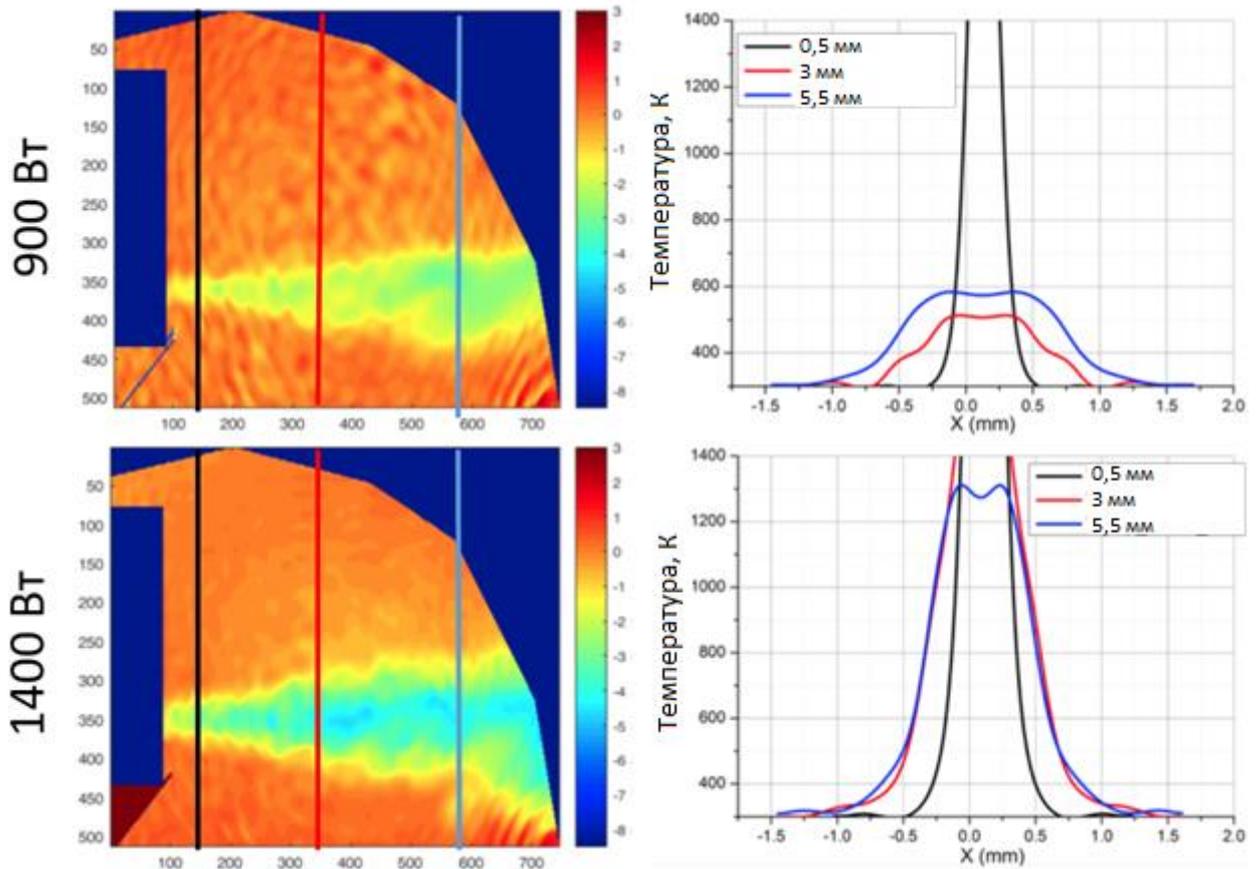


Рисунок 1.16. Картины распределения поступательной температуры. Сечения на рисунке отмечены цветом, соответствующем цвету кривой на графике зависимости температуры от координаты справа.

Зная распределение температур в филаментах и возле них, а также основные плазменные параметры разряда (измерение плазменных параметров представлено в разделе 1.2), можно сделать выводы о механизме их поддержания. Рассмотрим стационарное уравнение кинетики ионизации в филаментах:

$$D\Delta n_e + (\nu_i - \nu_a - \nu_r)n_e = 0 \quad (1.3)$$

где  $D$ - коэффициент диффузии,  $\nu_i$ - частота ионизации,  $\nu_a$ - частота прилипания электронов,  $\nu_r$ - частота рекомбинации.

В филаментах электронная плотность составляет  $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , что было показано на основании уширения линий водорода серии Бальмера за счет линейного эффекта Штарка. При температуре газа на уровне 3000 К, степень ионизации составляет  $2 \cdot 10^{-4}$ . Очевидно, частота рекомбинации много меньше характерной частоты ионизации, которая составляет  $3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Поскольку филаменты являются высокотемпературной зоной разряда (температура газа около 3000 К), то молекулы из окружающей атмосферы туда не могут проникнуть из-за разницы давлений на границе нитей (на картинах тепловых полей видно, что нагретый газ из филамент расширяется). Поэтому можно пренебречь частотой прилипания электронов, поскольку в самих филаментах присутствует только аргон.

Также очевидно, что диффузия электронов при достигнутом значении их концентрации имеет амбиполярный характер. Собственно, амбиполярный уход электронов из филамент является единственным каналом потери зарядов, а стационарное уравнение кинетики ионизации имеет вид:

$$\nu_i \approx \frac{D_{amb}}{\Lambda^2} \quad (1.4)$$

где  $D_{amb}$ - коэффициент амбиполярной диффузии электронов,  $\Lambda$ - характерный диффузионный размер (толщина филамент).

Исходя из уравнения (1.4) и зная основные плазменные параметры разряда и параметры режимов, при которых он поддерживается, можно провести оценку характерной амбиполярной диффузионной длины и показать, что она не зависит от мощности нагрева и температуры газа. Коэффициент амбиполярной диффузии в имеющем диапазоне температур и давлений обратно пропорционален давлению в филаменте (имеется ввиду «эффективное давление», то есть атмосферное, нормированное на температуру газа). Частота ионизации определяется степенной зависимостью от величины отношения внешнего электрического поля волны к пробойному значению при данном эффективном давлении. На рисунке 1.17

представлен расчет пробойного поля в зависимости от эффективного давления для различных значений диффузионных масштабов.

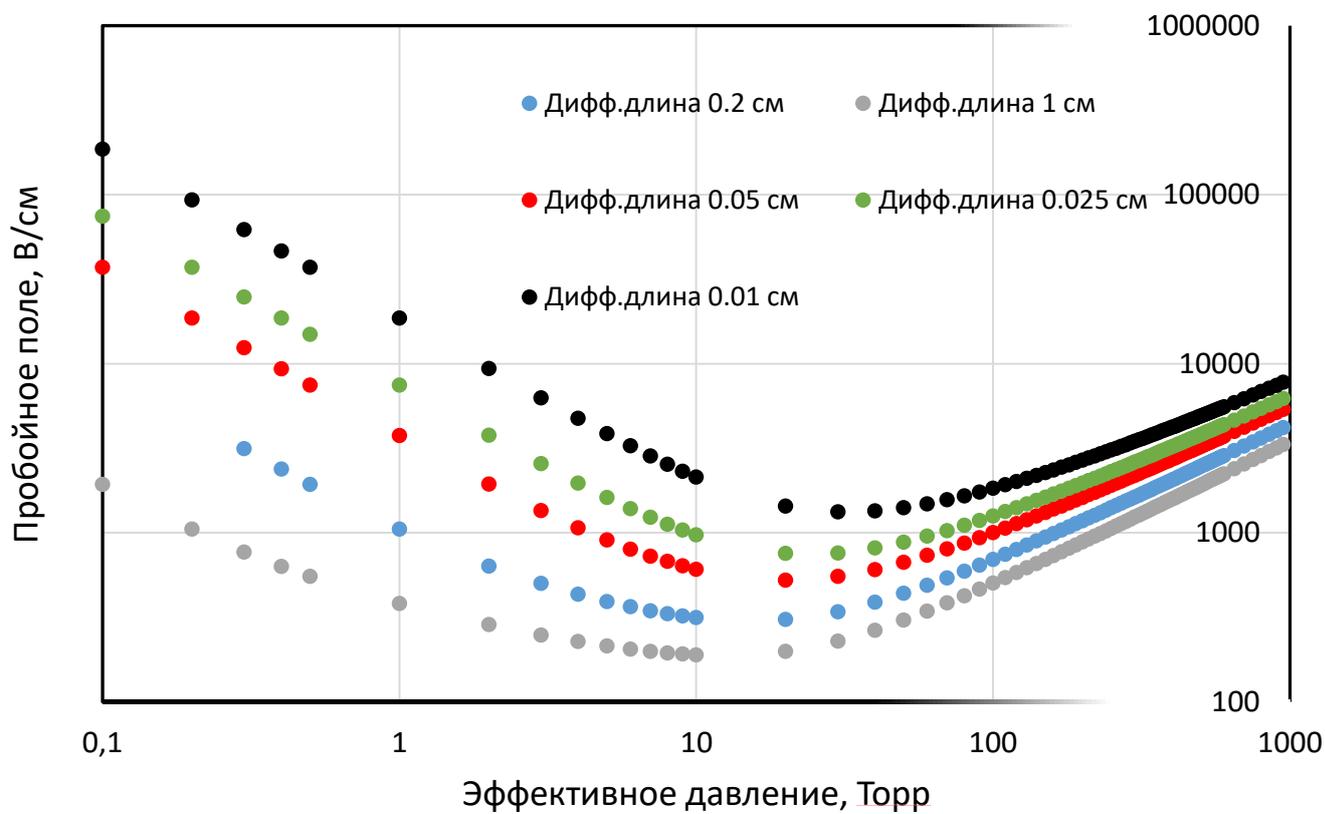


Рисунок 1.17. Расчетное значение пробойного поля от эффективного давления при различных диффузионных масштабах.

Для имеющейся температуры газа, эффективное давление соответствует области слева от минимума пробойной кривой, где величина пробойного поля изменяется нелинейным образом. Тогда, подставляя в уравнение (1.4) зависимости частоты ионизации и коэффициента амбиполярной диффузии от эффективного давления, можно получить функцию зависимости амбиполярной диффузионной длины от эффективного давления, представленную на рисунке 1.18. Резкий скачок диффузионной длины при определённом значении эффективного давления зависит от величины внешнего электрического поля. Такой скачок (уход на бесконечность) означает, что внешнее поле стало меньше пробойного при соответствующем значении эффективного давления, и разряд не может существовать.

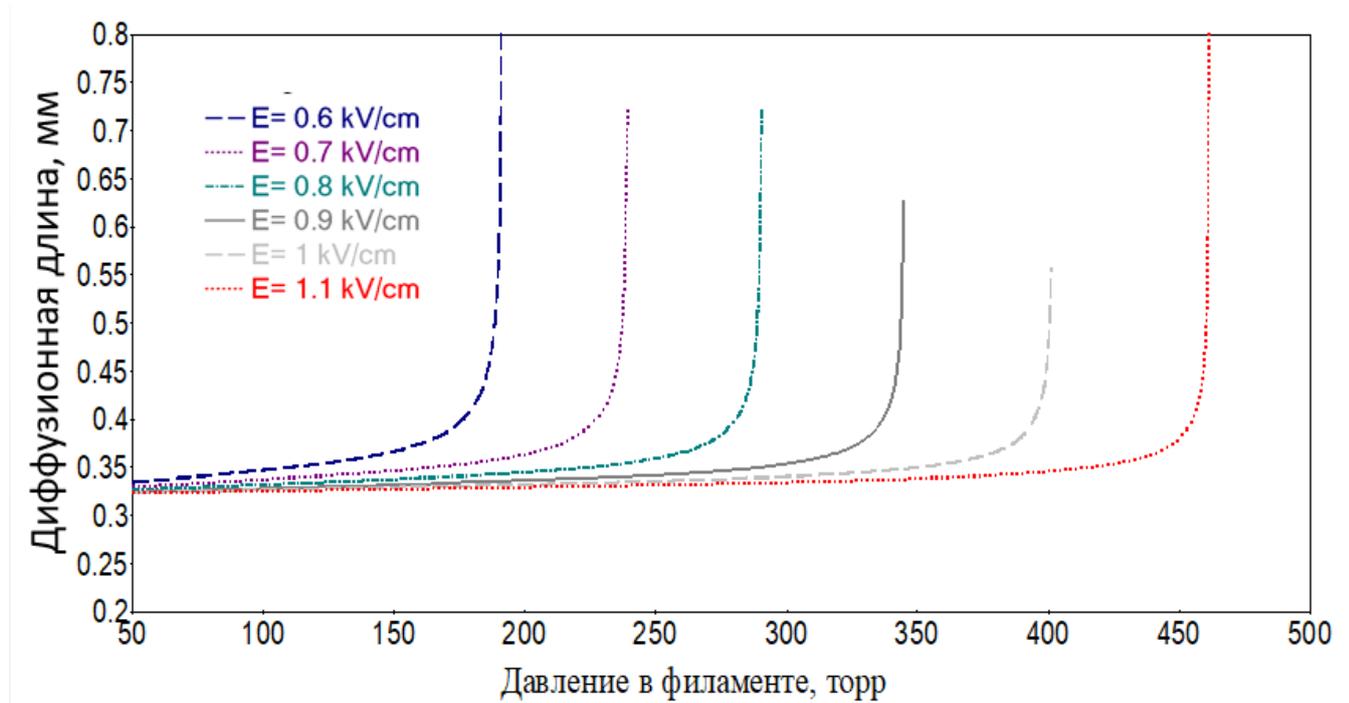


Рисунок 1.18. Амбиполярная диффузионная длина в зависимости от эффективного давления при различных значениях напряженности внешнего электрического поля.

Также можно видеть, что в широком диапазоне эффективных давлений в филаменте (температуры газа в филаменте) и значений внешнего электрического поля, амбиполярная диффузионная длина практически не изменяется и по величине близка к экспериментально определенному значению 0.4 мм. Это объясняется тем, что в имеющихся параметрах задачи при изменении эффективного давления (температуры газа) изменения частоты ионизации и коэффициента амбиполярной диффузии компенсируют друг друга.

Таким образом, можно утверждать, что поперечный размер филамент не зависит от температуры и величины внешнего электрического поля волны, и определяется амбиполярной диффузионной длиной.

В итоге, в данном разделе приведено экспериментальное исследование пространственно – временной динамики плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения гиротрона с частотой 24 ГГц в потоке аргона. Для этого

были получены фотографии разряда на фотокамеру с высокочувствительной CCD матрицей на различных временах экспозиции и в различных спектральных диапазонах. Было показано, что структура плазменного факела не является однородной и стационарной. На временах порядка 10 мкс наблюдаются существенные изменения формы факела. Она изменяется от фотографии к фотографии, что говорит о нестационарности таких неоднородностей. Такие нестационарности усредняются на временах порядка 100 мкс. В зависимости от мощности нагрева, изменяются размер и толщина плазменного факела. В плазменном факеле присутствуют нитевидные филаментарные образования, вытянутые вдоль направления распространения разряда. Было показано, что с увеличением мощности количество таких филаментарных образований увеличивается. Возникновение описанных выше филаментарных структур носит пороговый характер по величине вводимой мощности излучения и обусловлено наличием неоднородностей на срезе металлической трубки. Обнаруженные филаментарные образования единственные из всего объема плазмы светят в диапазоне 450 – 650 нм, где нет интенсивных эмиссионных линий аргона, азота и кислорода. Это означает, что такие филаменты являются участками термической плазмы, что было подтверждено методами лазерной оптической интерферометрии, с помощью которой была определена картина пространственного распределения поступательной температуры в области поддержания разряда. С помощью данной методики удалось показать, что нитевидные филаментарные образования имеют существенно большую температуру, чем окружающий их газ – плазменный ореол. Продемонстрировано увеличение количества и температуры нитевидных структур с ростом мощности нагрева. Температура газа в филаментах превышает 1400 К, хотя окружающий газ, в том числе вытекающий из трубки аргона, остаются холодными.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о динамике плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения. Наличие нитевидных филаментарных образований играет важную роль в поддержании разряда.

Разлет такого нагретого газа и свободная диффузия носителей заряда из филамента улучшает пробойные условия в окружающем их ореоле и способствует созданию в нем неравновесных температурных характеристик. Создание локализованного источника электронов в области поддержания плазменного факела позволяет эффективно возбуждать и нагревать в СВЧ поле разлетающийся газ. В частности, в данной главе далее будет показано, что в таком плазменном ореоле возможно поддержание плазмы с существенно неравновесными температурными характеристиками [36, 37, 40].

Также показано, что поперечный размер филамента не зависит от температуры газа и величины внешнего электрического поля волны, и определяется амбиполярной диффузионной длиной электронов.

## **1.2. Исследование параметров плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке миллиметрового излучения**

В данном разделе приведены результаты экспериментального исследования параметров плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения. Методами эмиссионной спектроскопии были определены основные температурные характеристики плазменного аргонового факела, поддерживаемого в окружающей атмосфере воздуха. В рамках предположения о частичном локальном термодинамическом равновесии (ЧЛТР) плазмы, была определена температура, описывающая распределение возбуждения электронных уровней атомов аргона – температура возбуждения. Такая температурная характеристика является оценкой снизу для температуры электронов. По эмиссионным спектрам молекул азота, которые попадают в плазменный объем из окружающей атмосферы, были определены колебательная и вращательная температуры. На основании этих оценок были сделаны выводы о степени неравновесности данного типа разряда и его свойствах. Путем сравнения суммарной интенсивности излучения эмиссионных линий аргона и азота была определена относительная динамика

подмешивания окружающей атмосферы в плазменный факел вдоль его длины. С помощью электрического зонда было проведено измерение температуры электронов в плазменном факеле. Продемонстрировано отличие температуры возбуждения верхних энергетических уровней атомов аргона от температуры электронов, сделан вывод о степени неравновесности температурных характеристик. Методами СВЧ зондирования была определена средняя электронная плотность в плазменном факеле. Таким образом, в данном разделе были определены основные параметры плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения. Сделаны общие выводы о динамике и свойствах разрядов данного типа.

### **1.2.1. Измерение температуры возбуждения атомов аргона в плазменном факеле атмосферного давления**

Для экспериментального изучения температурных характеристик плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения, были получены оптические эмиссионные спектры. Для этого использован спектрометр схемы Черни – Тернера MS5204i (SOL Instruments) с CCD матрицей (102H, 2048 пикселей). Спектры записывались в диапазоне 300 – 1000 нм с дискретизацией 0.028 нм (для длины волны 546 нм, решетки 1200 штр/мм и ширины входной щели 10 мкм). Ширина аппаратной функции спектрометра была определена по излучению калибровочной неоновой лампы и составила 0.15 нм [36, 37, 40, 41].

Эмиссионные спектры снимали через кварцевое окно, расположенное сбоку газоразрядной камеры, напротив области фокусировки пучка (рисунок 1.6). С помощью системы линз можно было получить сфокусированное и расфокусированное изображения факела. Расфокусированное изображение получали для проведения интегрального спектрометрического анализа всего плазменного объема. В этом случае эмиссионное излучение, принимаемое из разных мест факела, «перемешивалось». Сфокусированное изображение было

использовано для измерения распределения температурных характеристик вдоль длины факела.

Чувствительность CCD матрицы во всем доступном спектральном диапазоне с учетом окна газоразрядной камеры и линзовой системы была откалибрована по спектру чернотельного излучения источника с известной температурой. Для этого была использована специальная калибровочная лампа СИРШ-6 с температурой нити накала 2840 К.

На рисунке 1.19 представлен типичный эмиссионный спектр плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха. Условно такой эмиссионный спектр можно разделить на две области, где наблюдаются интенсивные эмиссионные линии аргона:

- Коротковолновая область (300-500 нм). Эмиссионные линии аргона, электронно-колебательные переходы второй положительной системы азота. Время выдержки 500 мс.
- Длинноволновая область (700 – 900 нм). Эмиссионные линии аргона и атомов кислорода. Время выдержки 10 мс.

Для проведения надежных оценок температуры возбуждения электронных уровней атомов аргона были использованы эмиссионные переходы как в коротковолновой, так и в длинноволновой областях. Также коротковолновая область спектра содержит эмиссионные электронно – колебательные переходы второй положительной системы азота, линии которого были использованы для оценок вращательной и колебательной температур. Длинноволновая и коротковолновая области спектров снимались с различным усилением, с наложением в диапазоне 500-700 нм для последующей сшивки данных спектральных диапазонов.

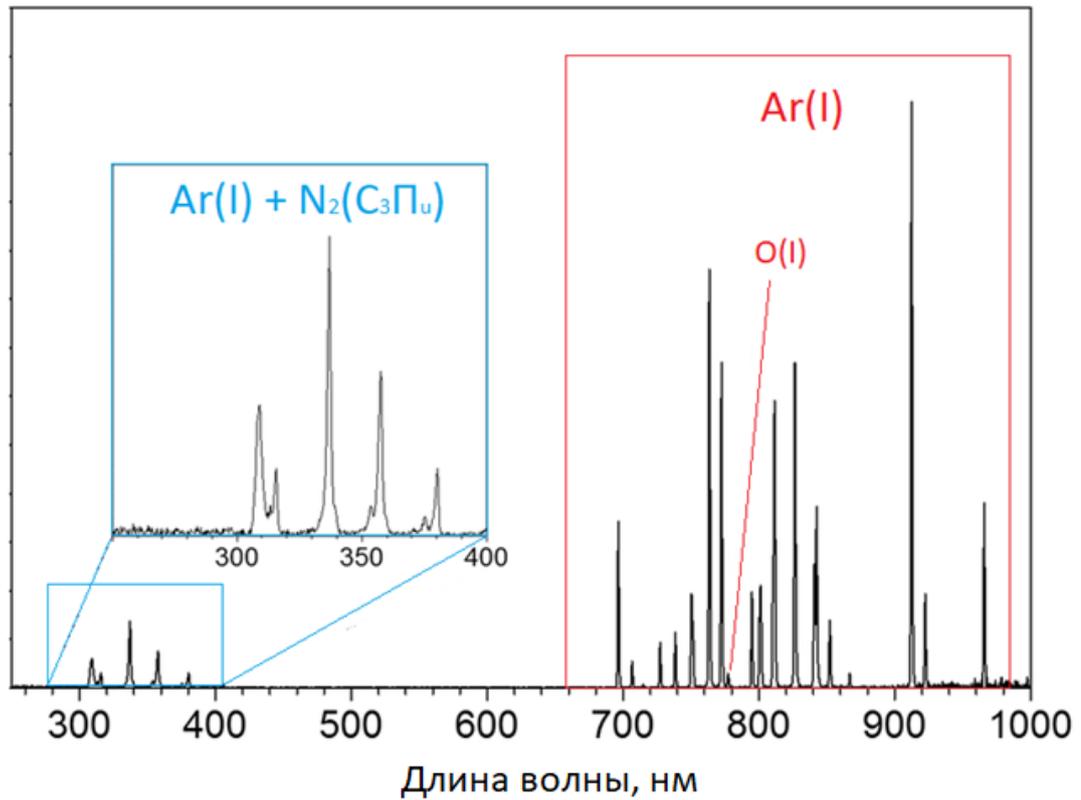


Рисунок 1.19. Типичный эмиссионный спектр плазменного факела. Мощность нагрева 1400 Вт, поток аргона 10 л/мин, время экспозиции 10 мс, ширина входной щели спектрометра 10 мкм.

Температура возбуждения энергетических уровней атомов аргона была определена по относительной интенсивности эмиссионных переходов атомов аргона. В равновесном состоянии, то есть при выполнении принципа детального равновесия, атомы имеют Больцмановское распределение по возбуждению [42-48]. Интенсивность  $I_{ki}$ , которую испускает единичный объем плазмы в единичный телесный угол при переходе с энергетического уровня  $k$  на уровень  $i$  может быть выражена по формуле:

$$I_{ki} = \frac{1}{4\pi} n_k A_{ki} h\nu_{ki} = \frac{1}{4\pi} n_0 \frac{g_k}{g_0} A_{ki} h\nu_{ki} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_{ex}}\right) \quad (1.5)$$

где индекс  $k$  соответствует рассматриваемому уровню,  $n_k$  и  $n_0$  плотности возбужденных молекул и молекул в основном состоянии,  $g_k$  и  $g_0$  – статистические веса уровней,  $A_{ki}$  – вероятность излучательного перехода с уровня  $k$  на уровень  $i$ ,

$T_{\text{ex}}$  – температура возбуждения атомов, которая описывает их распределение по энергиям возбуждения.

Используя константы эмиссионных переходов и сравнивая относительные интенсивности линий, оценка температуры возбуждения была сделана по формуле:

$$\ln\left(\frac{I_{ki} \cdot \lambda_{ki}}{A_{ki} \cdot g_k}\right) = -\frac{E_k}{k_B T_{\text{ex}}} + C \quad (1.6)$$

Технически такая оценка проводилась на плоскости параметров, где по вертикальной оси отложена левая часть соотношения (1.6), по горизонтальной – величина энергии верхнего уровня эмиссионного перехода. В литературе такая зависимость, построенная для нескольких эмиссионных переходов, называется «Больцмановский» график [36, 37, 41-48]. Температура возбуждения характеризует угол наклона прямой, аппроксимирующей отмеченные на данной плоскости параметры переходы. По среднеквадратичному отклонению такого распределения от линейного, была определена погрешность измерений. Такой подход позволяет провести усредненную оценку распределения возбужденных атомов по большому количеству реализаций (эмиссионных переходов), что делает эту технику более надежной в сравнении со стандартными методами определения плазменных параметров по относительным интенсивностям.

Если заселение возбужденных атомарных уровней происходит преимущественно за счет электронного удара, а излучательное девозбуждение происходит спонтанно, то имеет место эффект копирования функции распределения электронов по энергиям на распределение возбуждаемых нейтралов. Другими словами, в таком случае, температура возбуждения атомов и температура электронов равны. В разрядах, удовлетворяющих упомянутым выше условиям, такая методика относительных интенсивностей позволяет определить именно температуру электронов. Полное детальное равновесие имеет место в разрядах пониженного давления со сравнительно высокой степенью ионизации. За счет малой частоты нейтральных столкновений вся динамика возбужденных атомарных состояний определяется электронными столкновениями. Время жизни

возбужденных состояний в таких разрядах меньше характерных времен столкновений, поэтому эмиссионное девозбуждение носит спонтанный характер.

В равновесных разрядах, где выполнены условия локального термодинамического равновесия (ЛТР), детальное равновесие имеет место благодаря высокой частоте как нейтрал - нейтральных, так и электрон-нейтральных столкновений. В этом случае происходит выравнивание температурных характеристик плазмы, все компоненты находятся в состоянии термодинамического равновесия. Связь между электронной плотностью и температурной электронов описывается уравнением Саха. В таких разрядах распределение компонент плазмы по всем энергетическим состояниям (электронным, колебательным, вращательным) равновесно, описывается распределением Больцмана с одинаковой температурой [47]. Это означает, что температура электронов и температура возбуждения энергетических состояний нейтралов равны, и, описанная выше методика, также дает оценку для температуры электронов.

Очевидно, что для исследуемого типа разряда атмосферного давления условия детального баланса между процессами возбуждения и девозбуждения атомарных состояний не выполнены. Условия ЛТР, как будет показано ниже, также не выполнены. В таком случае технику относительных интенсивностей нужно применять аккуратно, с определёнными оговорками. Если плазменные параметры не удовлетворяют условиям ЛТР, то можно провести оценку условий частичного локального термодинамического равновесия (ЧЛТР). В рамках такого приближения предусмотрена неравновесность температурных характеристик разряда. Во-первых, это означает, что между температурными характеристиками плазмы имеет место следующее соотношение:

$$T_e > T_{ex} > T_{vib} > T_{rot} > T_{gas} \quad (1.7)$$

где  $T_e$  – температура электронов,  $T_{ex}$  – температура возбуждения энергетических состояний нейтралов,  $T_{vib}$  – колебательная температура молекул,  $T_{rot}$  – вращательная температура,  $T_{gas}$  – температура газа.

Это соотношение демонстрирует цепочку, по которой передается энергия между различными компонентами и степенями свободы. Энергия внешнего греющего поля передается электронной компоненте, при этом дальнейший ее переход к нейтралам может иметь неравновесный характер. В таком случае распределение электронно-возбужденных нейтралов является квазибольцмановским со своим температурным параметром [46, 48]. Это означает, что распределение нейтралов по энергетическим состояниям является Больцмановским с температурой  $T_{ex}$  только для верхних уровней, с энергией, удовлетворяющей соотношению:

$$n_e \geq 10^{14} \cdot T_e^{1/2} \cdot (I - E_k)^3 \quad (1.8)$$

где  $n_e$  – концентрация электронов в  $\text{см}^{-3}$ ,  $T_e$  – температура электронов в (эВ),  $I$  – потенциал ионизации в (эВ),  $E_k$  – энергия уровня, с которого начинается Больцманизация распределения, в эВ.

Можно показать, что для имеющихся параметров плазмы Больцмановское распределение температуры возбуждения имеет место для уровней, с энергией больше 11 эВ. Это означает, что для определения температуры возбуждения необходимо использовать эмиссионные линии, соответствующие энергии верхнего уровня перехода 11 эВ и больше. Однако нижний резонансный уровень аргона соответствует энергии 11.5 эВ. Это означает, что в рамках данного критерия, определенная температура возбуждения описывает энергетическое распределение всех электронных уровней атомов аргона. При этом степень отличия распределения энергий электронных уровней от Больцмановского можно будет оценить по степени отклонения анализируемых эмиссионных переходов на Больцмановском графике от прямой. Среднеквадратичное отклонение такого распределения от прямой определяет погрешность измерений.

В данном типе разряда метод относительных интенсивностей позволяет провести только оценку температуры возбуждения электронных уровней атомов аргона. Про температуру электронов в этом случае можно только сказать, что она больше этой величины. То есть температура возбуждения является оценкой снизу

для температуры электронов в разряде. В литературе описаны случаи, когда эти температурные характеристики отличаются на порядок [46, 48]. Для демонстрации факта неравновесности плазменных параметров данного типа разряда атмосферного давления было достаточно оценки снизу на температуру электронов, полученную по измерению температуры возбуждения аргона. Дополнительно электронная температура была измерена зондовыми методами.

Для повышения надежности проводимых оценок температуры возбуждения по Больцмановскому графику, были использованы эмиссионные переходы, соответствующие широкому диапазону энергий верхних уровней. Были использованы линии аргона из коротковолновой (энергия верхнего уровня  $\approx 14.5$  эВ) и длинноволновой (энергия верхнего уровня  $\approx 13-13.5$  эВ) областей спектра. Использование эмиссионных линий только из одного энергетического диапазона может привести к существенным ошибкам в определении наклона аппроксимирующей прямой на Больцмановском графике. Для оценок температуры возбуждения были использованы эмиссионные линии аргона, спектральных классов А и В. В таблице 1.1 приведен список использованных эмиссионных переходов и их констант [49].

Используя приведенные в таблице 1.1 эмиссионные переходы, для каждого режима поддержания разряда по мощности и потоку газа (аргона), были получены зависимости на Больцмановском графике. На рисунке 1.20 приведен типичный вид такого Больцмановского графика. Угловым коэффициентом прямой, аппроксимирующей полученное распределение переходов по энергетическим уровням, определяется температура возбуждения. По рисунку 1.20 можно видеть, что прямая хорошо ложится на полученное распределение. Это дополнительно подтверждает надежность данной методики оценки температуры возбуждения верхних уровней аргона. Среднеквадратичное отклонение полученных значений распределения от аппроксимирующей прямой определило погрешность измерения температуры возбуждения, которая составила 10%. Для оценки температурных характеристик плазменного факела были получены спектры расфокусированного изображения разряда. Расфокусировка изображения позволяет провести

интегральный спектральный анализ температурных характеристик всего плазменного факела.

Таблица 1.1. Константы использованных эмиссионных переходов атомов аргона.

<i>Коротковолновая область</i>				<i>Длинноволновая область</i>			
$\lambda_{i,j}$ /nm	$A_{i,j}/s^{-1}$	$g_{i,j}$	$E_i/eV$	$\lambda_{i,j}$ /nm	$A_{i,j}/s^{-1}$	$g_{i,j}$	$E_i/eV$
415.86	$1.4 \times 10^6$	5	14.53	696.54	$6.4 \times 10^6$	3	13.32
416.42	$2.9 \times 10^5$	3	14.52	706.72	$3.8 \times 10^6$	5	13.30
418.19	$5.6 \times 10^5$	3	14.68	714.70	$6.3 \times 10^5$	3	13.28
419.07	$2.8 \times 10^5$	5	14.50	727.29	$1.8 \times 10^6$	3	13.32
419.83	$2.6 \times 10^6$	1	14.57	738.40	$8.5 \times 10^6$	5	13.30
420.07	$9.7 \times 10^5$	7	14.50	750.38	$4.5 \times 10^7$	1	13.48
425.94	$4.0 \times 10^6$	1	14.73	751.46	$4.0 \times 10^7$	1	13.27
426.63	$3.1 \times 10^5$	5	14.53	772.38	$2.5 \times 10^7$	3	13.15
427.22	$8.0 \times 10^5$	3	14.52	794.82	$5.2 \times 10^6$	3	13.28
430.01	$3.8 \times 10^5$	5	14.50	800.62	$4.9 \times 10^7$	5	13.17
433.36	$5.7 \times 10^5$	5	14.68	801.48	$9.3 \times 10^6$	5	13.09
433.53	$3.9 \times 10^5$	3	14.68	810.37	$2.5 \times 10^7$	3	13.15
				826.47	$1.5 \times 10^7$	3	13.32
				840.82	$2.2 \times 10^7$	5	13.30
				842.46	$2.2 \times 10^7$	5	13.09

На рисунке 1.21 представлен график зависимости температуры возбуждения электронных уровней атомов аргона в различных режимах поддержания разряда. Можно видеть, что по порядку величины интегральная температура возбуждения составляет  $5000 \pm 500$  К. В зависимости от потока аргона температура возбуждения в пределах имеющейся точности измерений не изменяется. Также не изменяется температура возбуждения и в зависимости от поглощенной мощности, что отчасти объясняется пропорциональным изменением длины факела при ее увеличении. Увеличение длины факела позволяет отчасти объяснить энергетику данного эффекта: большая мощность затрачивается на поддержание большего плазменного объема.

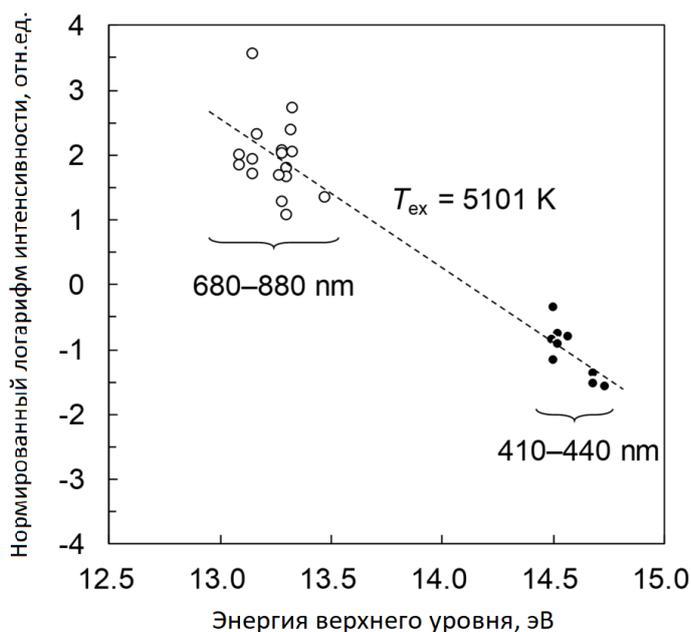


Рисунок 1.20. Типичный вид Больцмановского графика. Поток аргона 10 л/мин, поглощенная мощность 470 Вт

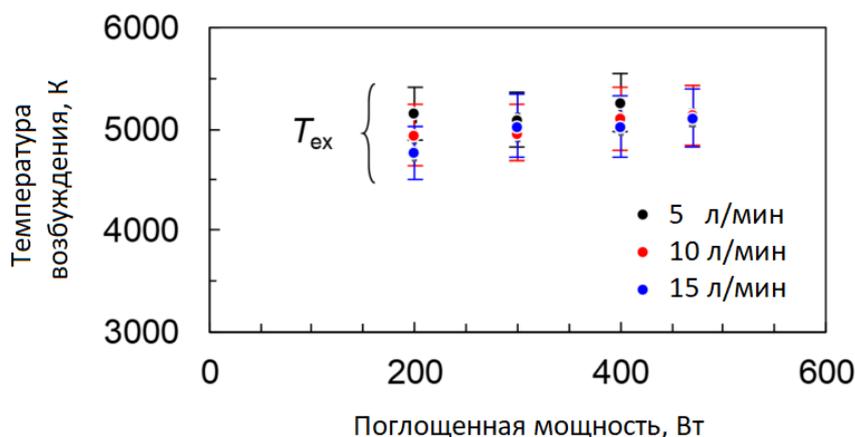
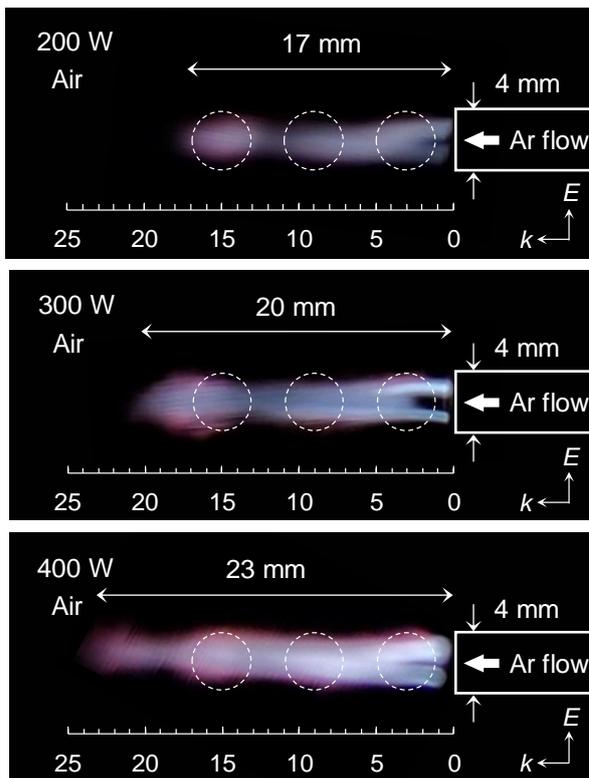


Рисунок 1.21. Зависимость температуры возбуждения верхних уровней аргона от поглощенной разрядом мощности при различных значениях потока.

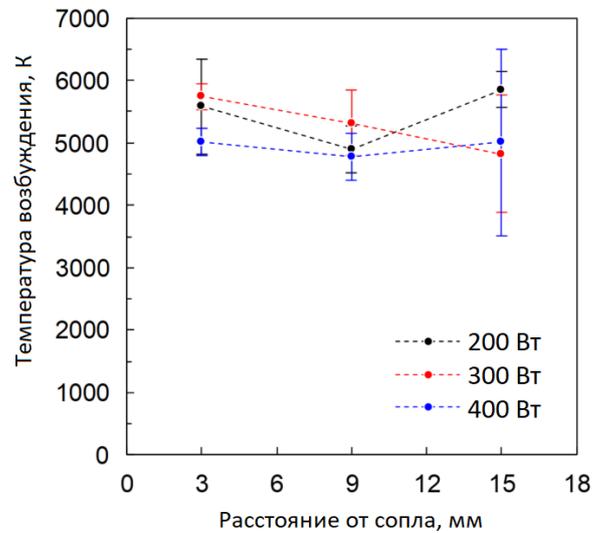
Однако в точках, где разряд уже существовал при меньших мощностях нагрева, при увеличении мощности увеличивается и значение электрического поля, которое должно повлиять на скорости протекающих процессов нагрева электронов и ионизации нейтралов, а значит и повлиять и на температурные характеристики плазмы. Неизменность интегральной температуры возбуждения факела в зависимости от величины внешнего поля может быть тогда следствием

«смешения» вкладов температур из новых, менее нагретых областей (возникающих все дальше и дальше от среза трубки напуска газа), и старых, где температура возбуждения атомов аргона увеличилась. Для проверки этого утверждения были получены спектры разряда, снятые в различных точках вдоль его длины. С помощью линзовой системы было получено действительное изображение факела. На рисунке 1.22(а) представлены фотографии разряда при различных значениях поглощенной мощности. Размер области, с которой принималось излучение, изображен белыми пунктирными окружностями, диаметром 4 мм. Перемещая входное приемное отверстие спектрометра вдоль длины действительного изображения факела, можно было захватывать эмиссионное излучение разряда из различных его областей. В частности, были проанализированы 3 эквидистантных положения относительно среза трубки газового напуска: 3, 9, 15 мм. На рисунке 1.22(б) представлены результаты измерения распределения температуры возбуждения вдоль длины факела. Можно видеть, что в пределах погрешности температура возбуждения атомов аргона не изменяется для разных точек наблюдения. В частности, величина температуры возбуждения не изменилась с ростом мощности в областях, где разряд уже существовал. С одной стороны, это не означает, что температура электронов, на которую собственно и оказывает влияние величина электрического поля, также неизменна: несмотря на то, что температура возбуждения атомов аргона и определяется температурой электронов, но эта связь может быть сильно нелинейной.

Однако с помощью зондовых измерений было показано, что температура электронов в разряде также не изменяется с ростом мощности. В разделе 1.1 подробно исследована филаментарная структура разряда. Было показано, что температура газа в филаментах существенно превышает температуру газа в ореоле вокруг них.



(a)



(б)

Рисунок 1.22. Распределение температуры возбуждения вдоль длины плазменного факела при различных мощностях нагрева. Поток аргона 10 л/мин. (а) фотографии разряда при различных значениях поглощенной мощности; (б) зависимость температуры возбуждения вдоль длины плазменного факела

С увеличением мощности нагрева также увеличивается размер и температура этих филамент: при мощности нагрева 900 Вт, что соответствует поглощенной мощности порядка 150 Вт, пиковая температура в филаменте уже достигает 1400 К. Разогрев газа в филаментах приводит к изменению скорости диффузии электронов. Если принять тот факт, что температурные характеристики в филаментах равновесны, то измеренная температура возбуждения атомов аргона соответствует области плазменного ореола около филамент, где плазма имеет существенно неравновесные характеристики. Однако в таком случае внешнее поле должно «догревать» плазму в ореоле, повышая ее степень неравновесности с увеличением мощности нагрева. Точнее это возможно, если внешнее СВЧ поле эффективно

проникает в область плазменного ореола. Поскольку такого увеличения температуры возбуждения атомов аргона не наблюдалось, то можно сделать вывод, что увеличивающееся внешнее поле неэффективно проникает внутрь плазменного факела, из-за того, что в ореоле достигнуто критическое значение концентрации электронов для частоты греющего поля. В этом случае эффективный нагрев факела возможен на масштабах проникновения поля в плазму, то есть на глубине скин слоя. Факт закритичности плазменного факела будет продемонстрирован ниже с помощью методов СВЧ зондирования.

### **1.2.2 Измерение колебательной и вращательной температур молекул плазменного факела атмосферного давления.**

В исследуемом типе разряда имеет место процесс активного смешения газовых компонент. На рисунке 1.23 представлены типичные эмиссионные спектры разряда, снятые в различных областях вдоль длины факела. Можно видеть, что в спектральном диапазоне 370 – 440 нм присутствуют линии второй положительной системы азота с неразрешенной вращательной структурой. Эти системы молекулярных переходов были использованы для проведения оценок колебательной и вращательной температур. В первую очередь была проведена оценка степени подмешивания газов окружающей атмосферы (азота) в плазменный объем вдоль длины факела. По эмиссионному спектру излучения факела при определенных параметрах поддержания в данной точке наблюдения (3, 9, 15 мм от среза трубки газового напуска, рисунок 1.22) считалась интегральная относительная интенсивность линий аргона и азота (для азота подсчитывалась суммарная интегральная интенсивность полос первой и второй положительных систем). Поскольку температура возбуждения аргона (а значит, косвенно, и температура электронов) не изменялась при увеличении мощности и вдоль длины плазменного факела, отношение таких суммарных интенсивностей характеризует отношение количества молекул азота к атомам аргона.

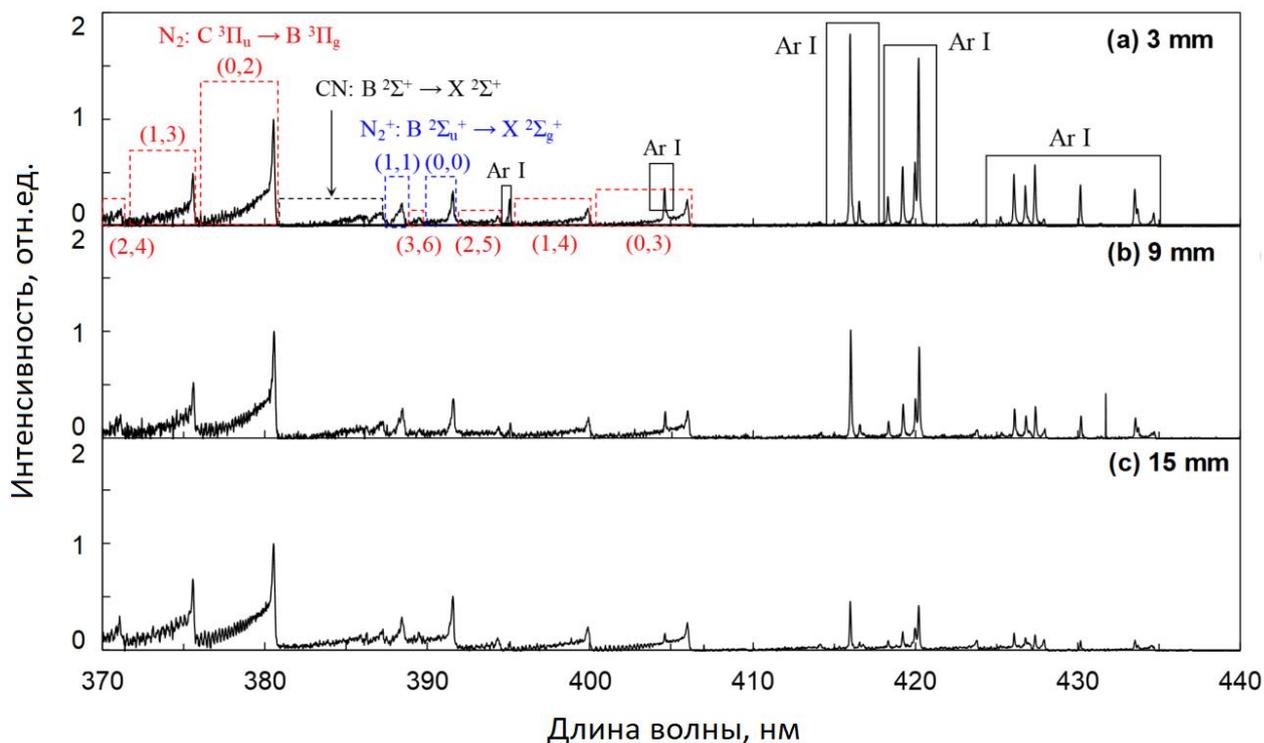


Рисунок 1.23. Спектры плазменного факела, снятые на расстояниях 3, 9, 15 мм от конца трубки газового напуска.

Действительно, интенсивность излучения зависит от количества возбужденных частиц, испускающих фотоны. Количество таких возбужденных частиц определяется температурой возбуждения. Если она неизменная, то сравнение суммарных относительных интенсивностей из разных точек наблюдения и при разных параметрах поддержания характеризует отношение количества таких возбужденных частиц. Отношение этих значений суммарных интегральных интенсивностей азота к аргону в области, находящейся на расстоянии 3 мм от среза трубки (начальной точки факела), было принято за единицу. Остальные отношения в точках 9 и 15 мм от среза трубки газового напуска нормировались на этот коэффициент. Таким образом, можно было отследить динамику изменения содержания молекул азота в плазменном факеле вдоль его длины. На рисунке 1.24 представлена зависимость отношения количества молекул азота к количеству атомов аргона вдоль длины факела для различных режимов поддержания разряда.

Можно видеть, что при удалении от среза трубки на расстояние от 3 до 15 мм, относительное содержание молекул азота увеличивается в 3.5 раза.

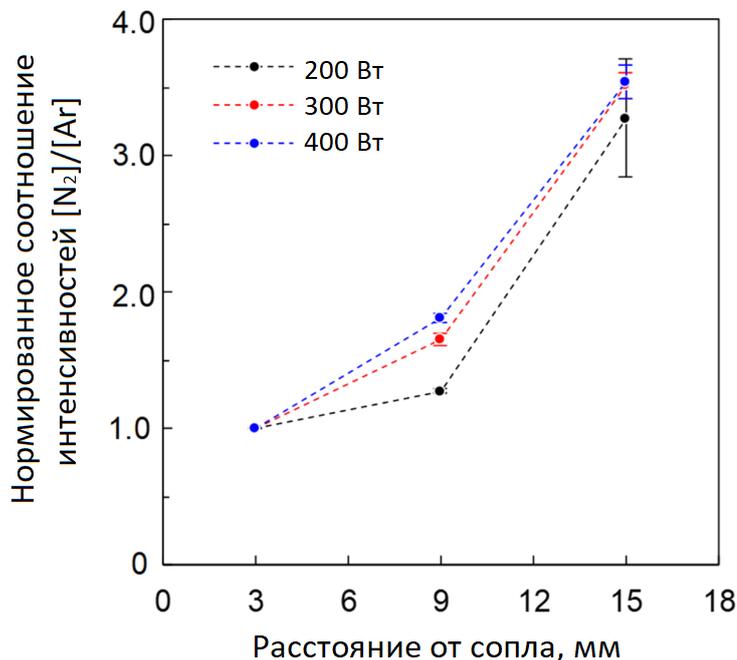


Рисунок 1.24. Зависимость отношения количества молекул азота к количеству атомов аргона вдоль длины факела для различных режимов поддержания разряда. Поток аргона 10 л/мин.

При этом, мощность нагрева не сильно влияет на степень смешения газовых компонент: при увеличении вводимой мощности, относительное содержание  $N_2/Ar$  изменяется для данной точки наблюдения в пределах 2-10%.

Истечение газа из трубки соответствует турбулентному режиму, с соответствующими числами Рейнольдса на уровне 2000 – 11000 в зависимости от режима поддержания разряда и скорости потока газа. Тогда для нейтральных частиц в разряде можно показать, что механизм турбулентного смешения газовых компонент на два порядка превышает диффузионные процессы. Значение коэффициента турбулентной диффузии находится на уровне  $10^{-3} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ , что соответствует характерной диффузионной длине, на которой происходит смешение плазмообразующих газов с окружающими факел атмосферы, в пределах от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  м. Это означает, что в разряде данного типа имеют место

процессы активного смешения газовых компонент. Газы из окружающей атмосферы подмешиваются в плазменный объем аргонового факела, существенно влияя на процессы динамики разряда и его температурные характеристики, что подробнее будет обсуждаться ниже.

Колебательно - возбужденные и электронно-колебательно-возбужденные частицы играют определяющую роль в динамике разрядов атмосферного давления. Ввиду низкого энергетического порога возбуждения колебательных уровней молекул и высокой частоты электрон – нейтральных столкновений, в разрядах атмосферного давления на возбуждение колебательных степеней свободы может уходить значительная доля энергии [50-52]. Ниже будет показано, что присутствие в объеме плазменного факела малого количества молекулярных газов ( $\approx 1\%$ ) приводит к резкому пороговому ограничению роста электронной температуры. Поэтому в рамках данной работы было важно определить зависимость вращательной температуры от параметров поддержания разряда.

Для измерения колебательной температуры плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения, был использован метод, основанный на регистрации излучения, соответствующего колебательным и электронно-колебательным переходам второй положительной системы молекулы азота. В силу различий в заселенности энергетических состояний и в вероятностях переходов между ними, связанных с правилом отбора и взаимным положением электронных термов, интенсивности колебательных переходов в пределах одной секвенции линий неодинаковы [52]. Ввиду высокой частоты нейтрал – нейтральных столкновений ( $10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) и малому времени эмиссионной релаксации ( $10^{-8} \text{ с}$ ), заселенности колебательно возбужденных и электронно – колебательно возбужденных уровней имеют Больцмановское распределение. В таком случае полная энергия излучения определенной колебательной линии имеет следующий вид:

$$\ln\left(\frac{I_{\nu'\nu''}}{V_{\nu'\nu''}^4 q_{\nu'\nu''}}\right) = -\frac{G(\nu')}{0,6925T_{vib}} + C \quad (1.9)$$

где  $I_{\nu'\nu''}$  - измеренная относительная интенсивность перехода  $\nu' \rightarrow \nu''$ ,  $G(\nu')$  - значение колебательной температуры в  $\text{см}^{-1}$ ,  $q_{\nu'\nu''}$  - фактор Франка-Кондона, соответствующий данному переходу,  $\nu_{\nu'\nu''}$  - соответствующая переходу частота излучения,  $C$  - постоянная.

Для измерения колебательной температуры были взяты линии, которым соответствуют относительно большие значения факторов Франка-Кондона. Использованные для оценок линии и соответствующие константы переходов представлены в таблице 1.2 [50, 51].

Таблица 1.2. Константы использованных эмиссионных электронно – колебательных переходов второй положительной системы молекулы азота.

$\nu'$	$\nu''$	Длина волны, нм	Фактор Франка - Кондона
0	2	380.4	$1.45 \times 10^{-1}$
1	3	375.4	$1.98 \times 10^{-1}$
2	4	370.9	$1.61 \times 10^{-1}$
0	3	405.8	$5.12 \times 10^{-2}$
1	4	399.7	$1.10 \times 10^{-1}$
2	5	394.2	$1.39 \times 10^{-1}$
3	6	389.4	$1.31 \times 10^{-1}$

Для каждого режима поддержания разряда регистрировались значения относительной интенсивности излучения отмеченных в таблице линий и по графику зависимости  $\ln\left(\frac{I_{\nu'\nu''}}{\nu_{\nu'\nu''}^4 q_{\nu'\nu''}}\right)$  от  $G(\nu')$  определялся угловой коэффициент аппроксимирующей прямой, который однозначным образом зависит от значения вращательной температуры.

Стоит отметить, что распределение по колебательным уровням в электронно-колебательно возбужденном состоянии может существенно отличаться от распределения в основном состоянии [52]. Это несоответствие может быть связано с различием в механизмах заселения и деактивации электронно возбужденных и невозбужденных колебательных уровней. Для электронно возбужденных колебательных уровней основным механизмом деактивации возбуждения является

спонтанная излучательная релаксация (характерное время жизни уровня второй положительной системы азота  $10^{-7}$  с), а для колебательно возбужденных уровней в основном электронном состоянии – обмен или безызлучательная релаксация при соударениях. Однако для исследуемого типа разряда атмосферного давления ввиду высокой частоты столкновений, время между соударениями по порядку величины близко к характерному значению времени жизни электронно-колебательно возбужденных уровней. То есть дезактивация возбуждения как электронно-колебательно возбужденных уровней, так и колебательных уровней в основном состоянии, в разрядах атмосферного давления происходят за счет столкновений и имеют одинаковый характерный временной порядок. В таком случае распределения колебательных уровней по возбуждению во всех электронных состояниях имеют схожий вид и определяются близкими по величине значениями колебательной температуры [52]. Поэтому в рамках данной работы полученные значения колебательной температуры по эмиссионным переходам второй положительной системы азота будут использоваться в оценках и в качестве значений колебательной температуры в основном невозбужденном состоянии.

Вращательная температура характеризует распределение молекул газа по колебательно – вращательным и электронно - колебательно – вращательным степеням свободы. Ввиду высокой скорости процессов энергообмена между вращательной и поступательной степенями свободы молекул, вращательная температура примерно равна поступательной. По крайней мере, получаемые значения вращательной температуры являются оценкой сверху для температуры газа. [50]. Поэтому для демонстрации факта неравновесности температурных характеристик исследуемого типа разряда, полученные значения вращательной температуры были использованы как оценочные значения сверху для температуры газа.

Для определения вращательной температуры были использованы вращательные структуры линий электронно – колебательных переходов молекулы азота, с изменением колебательных термов 0 – 2 и 1 – 3. Поскольку ширина аппаратной функции спектрометра не позволяла разрешить тонкую вращательную

структуру этих полос, оценка вращательной температурой производилась по образованной ей континууму.

Интенсивность  $I_{B\nu'',J''}^{C\nu',J'}$  электронно – колебательно – вращательного перехода, например, второй положительной системы азота, при переходе с колебательного уровня  $\nu' \rightarrow \nu''$  и вращательного уровня  $J' \rightarrow J''$ , описывается следующим соотношением [37, 52]:

$$I_{B\nu'',J''}^{C\nu',J'} = \frac{K}{\lambda^4} q_{\nu',\nu''} \exp\left(-\frac{E_{\text{vib}}}{k_B T_{\text{vib}}}\right) S_{J',J''} \exp\left(-\frac{E_{\text{rot}}}{k_B T_{\text{rot}}}\right) \quad (1.10)$$

Где  $K$  – некоторая калибровочная константа,  $\lambda$  – длина волны эмиссионного перехода,  $q_{\nu',\nu''}$  – фактор Франка – Кондона,  $S_{J',J''}$  – фактор Хорна-Лондона,  $E_{\text{vib}}$  и  $E_{\text{rot}}$  – энергии верхних колебательных и вращательных энергетических термов.

Для каждого набора колебательных переходов, интенсивность вращательной структуры имеет показательную зависимость от длины волны. Её показатель определяется набором констант соответствующего колебательно – вращательного перехода и значением вращательной температуры.

Для определения вращательной температуры оптический эмиссионный спектр коротковолновой области был представлен в логарифмическом масштабе. В таком виде вращательная структура определенного колебательного перехода имеет зависимость от длины волны, близкую к линейной. По угловому коэффициенту такой прямой для каждого режима поддержания разряда была определена вращательная температура. Для этого были использованы вращательные структуры второй положительной системы азота электронно – колебательных переходов  $0 \rightarrow 2$  и  $1 \rightarrow 3$ , а полученные по ним значения вращательных температур усреднялись [37, 51, 52].

Колебательные и вращательные температуры определялись по линиям из коротковолновой области тех же эмиссионных спектров, использованных для измерения температуры возбуждения атомов аргона. Поэтому в рамках данной работы были получены как интегральные температурные характеристики разряда, так и их распределение вдоль длины плазменного факела. На рисунках 1.25(а) и

1.25(б) представлены полученные зависимости колебательной и вращательной температур.

Погрешность в измерении колебательной температуры была определена по среднеквадратичному отклонению прямой на Больцмановском графике зависимости от энергии колебательных переходов. Погрешность в измерении вращательной температуры была определена исходя из величины среднеквадратичного отклонения аппроксимирующей прямой спектр вращательной структуры в логарифмическом масштабе.

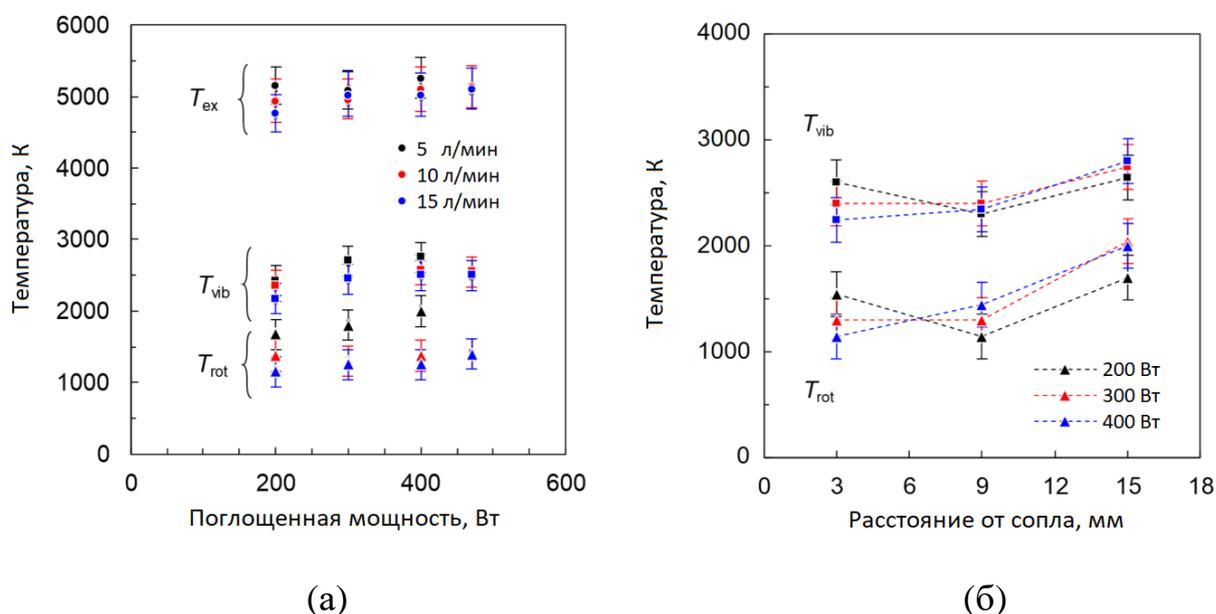


Рисунок 1.25. (а) Зависимости интегральных значений колебательной и вращательной температур в зависимости от поглощенной мощности при различных потоках аргона; (б) Распределение колебательной и вращательной температур вдоль длины плазменного факела при различных значениях поглощенной мощности. Поток аргона 10 л/мин

По рисунку 1.25(а), где представлены зависимости интегральных значений колебательной и вращательной температур, можно видеть, что вращательная температура составляет  $1500 \pm 500$  К, а колебательная  $2000 \pm 500$  К. В указанных диапазонах для обеих температурных характеристик нет зависимости от параметров поддержания разряда. Таким образом, можно сделать вывод, что

колебательная и вращательная температуры, также, как и температура возбуждения атомов аргона не зависят ни от мощности, ни от потока аргона. Дополнительно полученные зависимости подтверждают факт того, что проведенный анализ эмиссионных линий соответствует анализу температурных характеристик плазменного ореола. Ранее было показано, что с увеличением мощности нагрева, температура плазменных филаментов увеличивается. Поэтому, если в данный анализ они вносили бы вклад, то в зависимости вращательной температуры от мощности нагрева наблюдался бы рост. Поскольку в пределах погрешности такого роста не наблюдается, то эмиссионное излучение филаментов вносит малый вклад как в общую картину линий, так и в определенные интегральные температурные характеристики.

Ранее было получено, что температура возбуждения электронных уровней атомов аргона с ростом поглощенной разрядом мощности не изменялась, что было обусловлено закритичностью электронной плотности в этом объеме и неэффективным проникновением внешнего электрического поля в него. Отсюда был сделан косвенный вывод о постоянстве и электронной температуры в факеле. Значение электронной температуры определяет распределение всех остальных температурных характеристик разряда. Если она не изменяется, то и вращательная, колебательная и температура возбуждения нейтралов также не изменяются. Таким образом, факт неизменности интегральных значений вращательной и колебательной температур плазменного ореола имеет обоснование. Колебательная температура в среднем на 1000 К превышает полученные значения вращательной температуры. Это дополнительно подтверждает факт неравновесности данного типа разряда.

На рисунке 1.25(б) можно видеть распределение колебательной и вращательной температур вдоль длины плазменного факела. Эти положения соответствуют областям, отмеченным на рисунке 1.22(а). Данное распределение имеет общий тренд: с увеличением расстояния от среза трубки газового напуска колебательная и вращательная температуры увеличиваются в пределах 500 К. Это может быть связано с увеличением доли подмешиваемого азота в плазменный

факел: чем больше содержание молекулярного газа в плазме, тем быстрее выравниваются температурные характеристики плазмы. Данный эффект характерен в первую очередь для разрядов высокого давления, где высока частота электрон – нейтральных столкновений [1-3]. За счет низкого энергетического порога возбуждения колебательных состояний (для многих молекулярных газов меньше 1 эВ), данный канал утечки энергии электронов в атмосферных разрядах зачастую имеет определяющую роль. При увеличении содержания молекулярного азота в плазменном факеле имеет место выравнивание температурных характеристик разряда. Электронная, колебательная и поступательная температуры при увеличении роли неупругих электрон – молекулярных столкновений, начинают сближаться. В состоянии ЛТР такие температурные характеристики равны [1-3].

Неупругие электрон – молекулярные столкновения с возбуждением колебательных и электронно – колебательных переходов могут являться фактором, ограничивающий рост электронной температуры. Возбуждение таких колебательных переходов прямым электронным ударом носит пороговый характер, а величина его сравнительно невелика. Например, для молекулы азота такой энергетический порог равен энергетическому порогу возбуждения колебаний в основном состоянии, сечение которого начинается с 0.3 эВ и имеет максимум на уровне 2-3 эВ [53]. Электрон, имеющий энергию, ниже такого характерного энергетического порога, испытывает только упругие столкновения с нейтралами, практически не теряя энергии. Как только электрон набирает энергию, превышающую порог возбуждения колебаний, то он уже способен совершить неупругое столкновение именно с молекулярным нейтралом. Если бы молекулярных в составе плазмы не было, то электрону для неупругого удара пришлось бы «ждать» значения энергии, достаточного для возбуждения электронов одноатомной компоненты. Энергетический порог такого процесса, например, для аргона, по порядку величины составляет 11.5 эВ. Поэтому наличие молекулярных примесей в неравновесных разрядах можно назвать одним из основных факторов, сдерживающих рост электронной температуры [1-3, 53].

Температурные характеристики были измерены для плазменного факела, который имеет неоднородную пространственную структуру. В разделе 1.1 было показано, что микроволновый разряд «пронизан» нитевидными плазменными каналами, ориентированными вдоль направления потока газа. Вокруг филамента находится область самостоятельного разряда – плазменный ореол, температура газа в котором не превышает 600 К. Про температуру газа в филаментах известно, что она превышает 1400 К. При этом, распределение температурных характеристик в плазменных каналах может быть равновесным. Полученные ранее температуры возбуждения аргона, колебательные и вращательные температуры молекул азота соответствуют некому среднему значению между температурами ореола и филамента. Поэтому наряду с уже проведёнными измерениями, для построения целостной картины необходимо было определить температурные характеристики в филаментах. При увеличении скорости потока аргона из трубки газового напуска (более 30 л/мин) был реализован специфический режим поддержания плазменного факела, в котором удалось разделить в пространстве неоднородность. На рисунке 1.26 представлена фотография плазменного факела в режиме с большой скоростью прокачки аргона. Можно видеть, что плазменный ореол в области перед срезом трубки газового напуска как будто был «сдут» натекающим потоком аргона. В этой же области наблюдаются «оголенные» филаменты, спектральный анализ которых был проведен. Можно видеть, что на расстоянии 6 мм от среза трубки газового напуска филаменты, берущие свое начало на срезе трубки газового напуска, окружены ореолом, как это было при меньших потоках аргона.



Рисунок 1.26. Фотография плазменного факела в режиме с большой скоростью прокачки аргона (>30 л/мин).

Также дополнительно был проведен анализ спектра только плазменного факела (ореол и филаменты, 15 мм от среза трубки газового напуска), чтобы убедиться, что существенное увеличение скорости потока газа не повлияло на значения и динамику температурных характеристик разряда. По электронно-колебательно-вращательным спектрам второй положительной системы азота были определены колебательная и вращательная температура в филаментах и в плазменном факеле. На рисунке 1.27 представлены результаты измерения вышеуказанных температурных характеристик. В первую очередь стоит отметить, что колебательная и вращательная температуры в плазменном факеле с существенным увеличением скорости потока не изменились в сравнении с ранее реализованными режимами поддержания (рисунок 1.25). Данный факт подтверждает ранее сделанное утверждение, что температурные характеристики плазменного факела не зависят от скорости потока аргона в пределах от 5 до 30 л/мин. Изменение скорости потока аргона в имеющейся области параметров

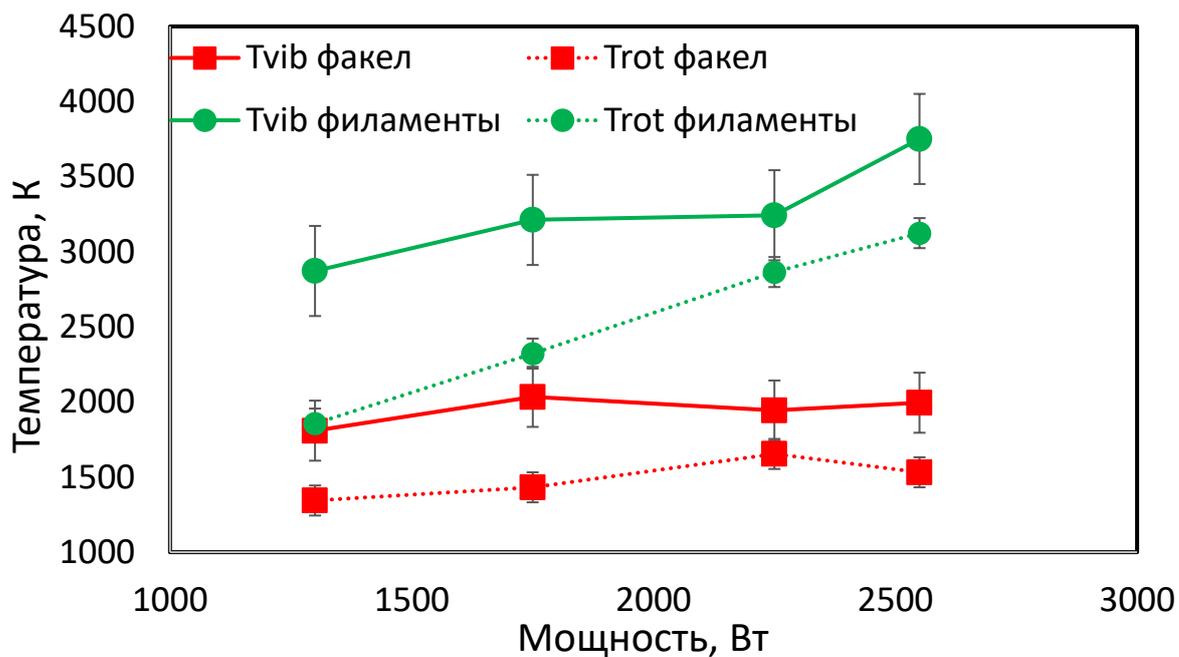


Рисунок 1.27. Зависимости колебательной и вращательной температур азота в плазменном факеле (красный) и в филаментах (зеленый).

поддержания разряда может влиять лишь на количество молекулярных газов, турбулентным образом подмешиваемых в плазменный объем. Однако даже малая добавка молекулярных газов в плазменном ореоле способна ограничить рост температурных характеристик разряда в инертном газе. Поэтому, например, увеличение доли подмешиваемых молекулярных газов с увеличением скорости потока аргона не влияет на температуру электронов (и, следовательно, на остальные температурные характеристики), поскольку ее значение определено энергетическим порогом неупругих столкновений молекул ( $\approx 1$  эВ). Поэтому все выводы, сделанные ниже о температурных характеристиках филамент, остаются справедливыми и для режимов поддержания плазмы с существенно меньшими скоростями прокачки аргона.

На рисунке 1.27 можно видеть, что колебательная и вращательная температуры азота в филаментах (точнее, на поверхности филамент) примерно на 1000 – 1500 К выше, чем соответствующие температуры в плазменном факеле. Вращательная температура молекул азота увеличивается с ростом вводимой мощности от 2000 до 3000 К. Эти значения были использованы ранее для оценок

как температура газа в филаментах. При температуре газа на уровне 3000 К эффективное давление газа в филаментах равно примерно 80 Торр, что близко к минимуму пробойной кривой аргона для частоты поля 24 ГГц и диффузионной длины 0.4 мм (рисунок 1.17). Также стоит отметить, что при таком эффективном давлении внешнее электрическое поле СВЧ волны является пробойным, а разряд в филаментах – самостоятельным. Повышенная температура газа в филаментах, наличие континуума в спектре плазменных нитей и «подстройка» параметров разряда под внешнее СВЧ поля свидетельствуют о развитии в этой области ионизационно-перегревной неустойчивости [16-19, 25-35]. Широко известно, что в мощных импульсных микроволновых разрядах высокого давления развитие ионизационно-перегревных неустойчивостей определяет структуру, динамику разряда и его температурные характеристики [17-19, 25-29]. Механизм развития неустойчивостей определяет изменение газовой и электронной плотностей разряда таким образом, чтобы обеспечить максимально эффективное поглощение СВЧ поля в столкновительной плазме. Ограничение на рост температуры газа и электронной плотности обусловлено либо достижением минимума пробойной кривой, либо отражением электрического поля волны от филамент с существенно закритической электронной плотностью. Поскольку при полученных значениях температуры газа минимум пробойной кривой не был достигнут, то ограничение на рост температурных характеристик в областях с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью обусловлен отсечкой греющего поля. Это означает, что в филаментах электронная плотность может существенно превышать критическое значение для частоты греющего поля, что будет показано в параграфе 1.2.4.

### **1.2.3. Измерение электронной температуры в плазменном факеле атмосферного давления с помощью электрического зонда**

Зондовая диагностика была проведена с целью измерения температуры электронов в плазменном факеле атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в квазиоптическом пучке

непрерывного миллиметрового излучения. Методами оптической эмиссионной спектроскопии удалось определить температуру возбуждения электронных уровней атомов аргона. Известно, что в неравновесных разрядах температура возбуждения может существенно отличаться от электронной температуры [42-46]. Также методами оптической спектроскопии получилось определить только температурные характеристики в плазменном факеле (взвешенное среднее значение температур в ореоле и филаментах) и в филаментах. Методами лазерной интерферометрии было показано, что температура газа в ореоле не превышает 600 К. При этом другие температурные характеристики в ореоле неизвестны. Их пересчет из среднего значения на основании известных температур газа в ореоле и филаментах может дать большую ошибку из-за разницы в механизмах, определяющих накачку той или иной температурной характеристики. С помощью электрических зондов можно провести локальные измерения плазменных параметров. При этом локальность измерений определяется в первую очередь площадью контакта зонда с плазмой. Известно, что в неоднородной структуре факела плазменный ореол имеет существенно больший объем, чем филаменты. Тогда есть все основания полагать, что в данной постановке задачи зондовыми методами можно определить температуру электронов в ореоле.

Ограничения при использовании зондовых методов для исследования плазмы атмосферного давления связаны с тепловым потоком, который может выдержать зонд. Однако тепловое воздействие на зонд можно минимизировать, помещая его в плазму на короткие промежутки времени. Также высокое давление может влиять на точность измерения электронной температуры в случае, если электроны сильно охлаждаются в двойном слое зонда [53-55]. Тогда измеряемая электронная температура может отличаться от температуры в объеме плазмы. Условие такого электронного охлаждения выражается формулой:

$$\frac{r_{probe}^2}{\lambda_{en}^2} \frac{m_e}{M_i} \gg 1 \quad (1.11)$$

где  $r_{probe}$  – радиус зонда,  $\lambda_{en}$  – длина свободного пробега электрона между электрон-нейтральными столкновениями,  $m_e$  – масса электрона,  $M_i$  – масса иона аргона.

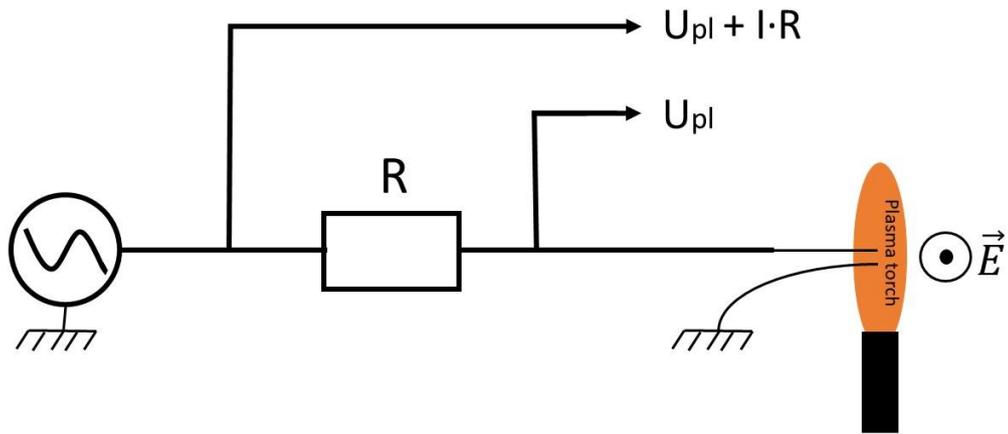
Тогда для симметричного двойного зонда в соответствии с [55] электронную температуру можно получить по формуле:

$$T_e [eV] = \frac{I_{sat}}{6.16} \left( \frac{dV_p}{dI_p} \right)_{I_p=0} \quad (1.12)$$

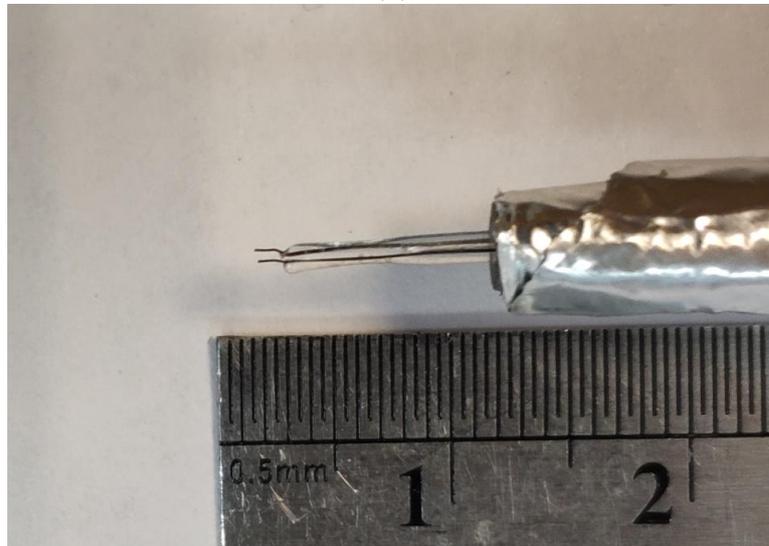
где  $I_{sat}$  – ионный ток насыщения,  $dV_p/dI_p$  –наклон ВАХ при нулевом токе.

Для исследуемой плазмы условие (1.11) выполняется, поскольку длина свободного пробега электрона (порядка 1 мкм) много меньше радиуса зонда. Поэтому при обработке ВАХ температура электронов оценивалась по формуле (1.12).

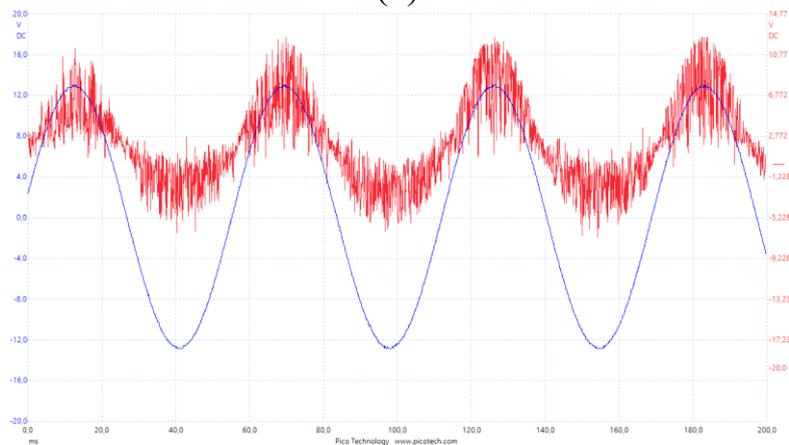
На рисунке 1.28 представлены схема подключения двойного зонда (а), его фото (б) и типичная осциллограмма, снимаемая с него (в). Зонд представляет собой две вольфрамовые проволоки, диаметром 100 мкм, остеклованные в кварцевую изоляцию без контакта друг с другом [36]. Длина проволочек, имеющая контакт с плазмой, составляла 2.5 мм. Зонд, вводимый в плазму мог нагреваться не только за счет теплового потока плазмы, но и за счет внешнего СВЧ излучения, поэтому он был выполнен из тугоплавкого металла - вольфрама. Кварц был выбран в качестве диэлектрика, поскольку является сравнительно тугоплавким изолятором с малым тангенсом угловых потерь в микроволновом диапазоне длин волн. Ввод зонда в камеру осуществлялся сбоку, перпендикулярно факелу и вектору напряженности внешнего электрического поля с целью минимизации наводок и влияния на разряд. Все измерения проводились в центре факела. В качестве источника питания зондовой цепи был использован генератор синусоидального напряжения. Измерения проводились с помощью многоканального осциллографа. За одну серию измерений снималось несколько десятков периодов напряжения, которые в дальнейшем усреднялись. Время нахождения зонда в плазме не превышало 10 с. На рисунке 1.28(в) представлен вид типичной снимаемой осциллограммы напряжения: синяя кривая соответствует исходному виду сигнала от генератора, красная характеризует падение напряжения сигнала на плазме. Зная величину



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1.28. (а) Схема подключения двойного электрического зонда; (б) фотография использованного двойного электрического зонда; (в) типичная осциллограмма, снимаемая с двойного зонда

разности потенциалов на концах двойного зонда и ток, текущий через плазму и балластную нагрузку, можно получить вольт – амперную характеристику (ВАХ) разряда. Ввиду сильной зашумленности снимаемых сигналов, необходимо было провести усреднение как снимаемых сигналов с зонда, так и получаемых ВАХ при дальнейшей обработке. Такая зашумленность обусловлена наводками на зонд от плазмы и внешнего поля. При изменении угла зонда относительно факела (а, значит, и направления вектора напряженности электрического поля) величина зашумленности принимаемого сигнала резко возрастала. Для понижения уровня наводок часть зонда, не контактирующая с плазмой, дополнительно изолировалась фольгой (рисунок 1.28(б)).

На рисунке 1.29 представлен типичный вид получаемых ВАХ разряда. Точками отмечены измеряемые значения по зашумленным осциллограммам. Методом наименьших квадратов они были усреднены (сплошная кривая). По скорости падения напряжения в усредненной ВАХ и значению тока насыщения зонда можно по формуле 1.12 определить электронную температуру. Также с помощью зондовой диагностики можно оценить и значение электронной плотности в разряде. Применимость данной техники для разрядов атмосферного давления требует дополнительных обсуждений.

Известен ряд работ [54, 55], где с помощью двойного зонда Ленгмюра было получено распределение электронных температур и плотностей в индукционных разрядах атмосферного давления. Результаты измерений хорошо согласовывались с результатами, полученными методами оптической эмиссионной спектроскопии. Однако в случае микроволновых разрядов ввиду сильной зашумленности анализируемых сигналов и большой погрешности измерения электронной температуры (30%), оценка электронной плотности невозможна. Получаемый доверительный интервал для значений концентрации электронов в таком случае имеет разброс на уровне двух порядков, что не несет полезной информации для проводимых оценок.

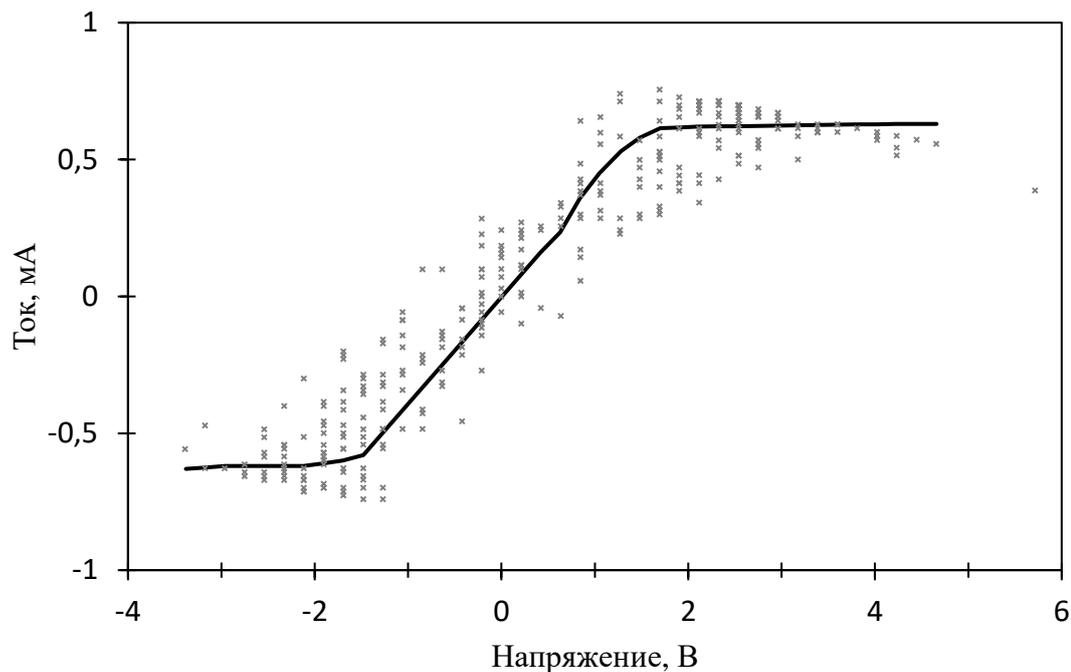


Рисунок 1.29. Измеренная (точки) и усредненная (сплошная линия) вольтамперная характеристика плазменного факела

Измерения ВАХ проводились при различных значениях мощности греющего поля и потоках аргона. По статистическому разбросу получаемых значений температуры в каждом режиме поддержания разряда была определена погрешность измерений, которая не превышает 0.3 эВ. На рисунке 1.30 представлены полученные зависимости электронной температуры от мощности, поглощенной разрядом, при различных потоках аргона. Можно видеть, что электронная температура в ореоле составляет  $1 \pm 0.3$  эВ.

Полученные значения электронной температуры как минимум в 2 раза превышают значения температуры возбуждения, полученные методами оптической эмиссионной спектроскопии (рисунок 1.28а). Во-первых, данный факт дополнительно подтверждает корректность использованной модели плазмы в методе относительных интенсивностей: как характерно для неравновесных разрядов атмосферного давления, температура электронов заметно превышает не только поступательную и колебательные температуры, но и температуру

возбуждения электронных состояний нейтралов. Во-вторых, дополнительно продемонстрирован факт неравновесности температурных характеристик разряда.

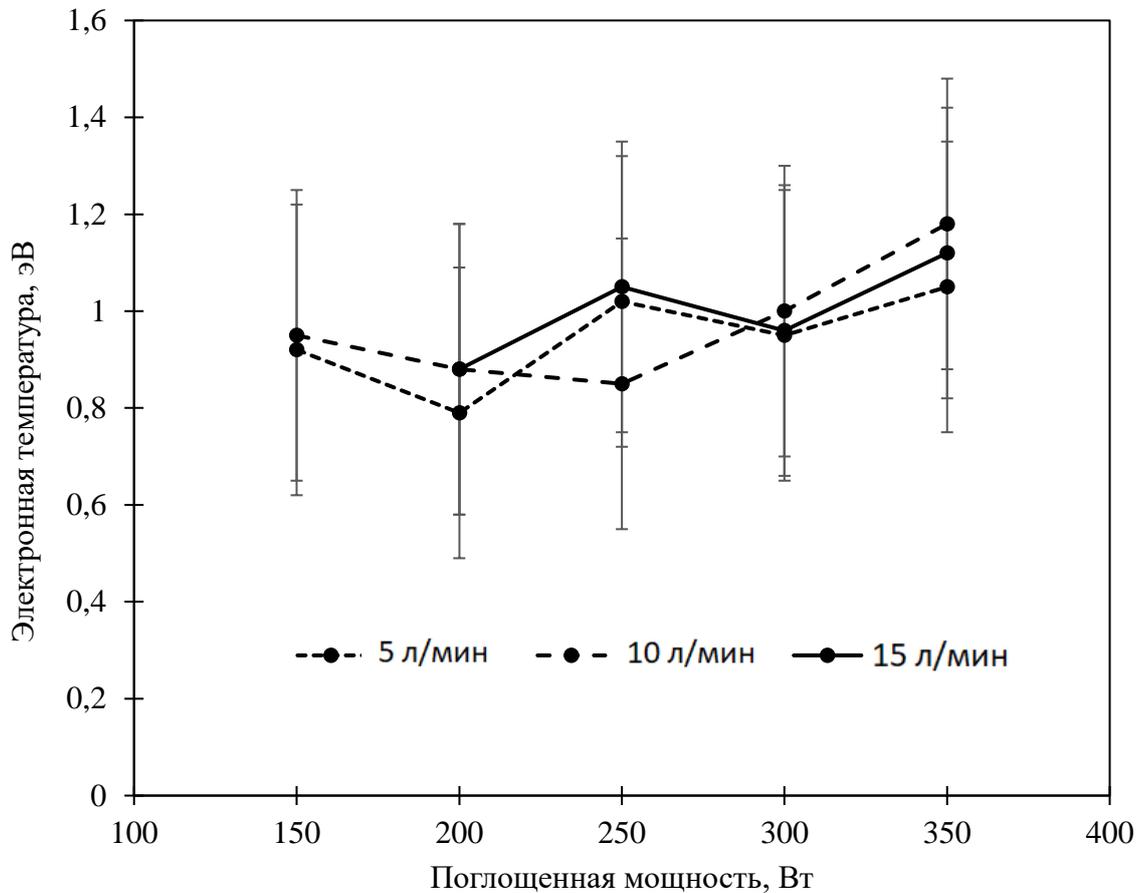


Рисунок 1.30. Зависимость электронной температуры от поглощенной мощности при различных потоках аргона.

Таким образом, в данной главе экспериментально было показано, что температурные характеристики плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц удовлетворяют соотношению (1.7). Температура электронов при этом как минимум в 5 раз превышает температуру газа. При условии, что температура газа в ореоле не превышает 600 К, а температура электронов в ореоле порядка 1 эВ, что степень неравновесности данного типа разряда превышает 15. В-третьих, в пределах погрешности электронная температура не зависит от поглощенной мощности и потока аргона. Это согласуется с полученными ранее зависимостями

температурных характеристик разряда: вращательной, колебательной температур и температуры возбуждения атомов аргона.

#### **1.2.4. Измерение электронной плотности в плазменном факеле атмосферного давления методами СВЧ зондирования**

Для подтверждения факта закритичности плазмы для частоты греющего поля в исследуемом плазменном факеле атмосферного давления, было проведено измерение электронной плотности методами СВЧ зондирования.

Техника СВЧ зондирования плазмы имеет ряд преимуществ над зондовой диагностикой. СВЧ диагностика не вносит возмущения в изучаемую среду, а результаты измерений имеют надежную и простую интерпретацию [23, 56-58]. К недостаткам можно отнести невозможность осуществления локальной диагностики среды. С помощью СВЧ зондирования можно оценить только среднее значение электронной плотности вдоль направления распространения излучения.

Зондирование плазмы СВЧ излучением основано на модели плазмы как макроскопической среды, влияющей на распространение электромагнитных волн. Этот метод даёт возможность оценить значение  $n_e$  в плазме. Методика определения электронной плотности основана на зависимости диэлектрической проницаемости плазмы от частоты зондирующего излучения. Измерить показатель преломления плазмы можно путем регистрации дополнительного набега фазы, появляющегося при прохождении зондирующего излучения через исследуемую среду [53, 56-58]. Этот набег фазы связан с показателем преломления среды соотношением (1.3).

Одним из самых простых и распространённых способов измерения набега фазы зондирующего микроволнового излучения является интерферометрический метод [23, 57]. Для его реализации необходимо осуществить наложение друг на друга сигналов, один из которых, - опорный, то есть неизменяющийся во время диагностики, а второй, - зондирующий, прошедший через диагностируемую среду, помещенную между излучающей и приёмной СВЧ антенн. Эти сигналы складываются и анализируются с помощью квадратичного СВЧ детектора. Данный

метод диагностики неприменим для сред, сильно поглощающих зондирующее СВЧ излучение: в таком случае невозможно выделить сдвиг фазы зондирующего сигнала при внесении среды на фоне дополнительного ослабления его амплитуды. При СВЧ зондировании газовых разрядов, данный интерферометрический способ определения сдвига фазы зондирующего сигнала применим, когда частота электрон – нейтральных столкновений много меньше частоты зондирующего микроволнового сигнала. Это условие обычно имеет место для разрядов низкого давления [53].

Для исследуемого аргонового факела атмосферного давления со средней поступательной температурой порядка 2000 К, частота электрон – нейтральных столкновений по порядку величины составляет  $2 \cdot 10^{11}$  Гц. Для существующих полупроводниковых источников СВЧ частота излучаемого сигнала близка к оцененной частоте электрон – нейтральных столкновений, что означает наличие сильного поглощения зондирующего излучения. Уменьшение амплитуды зондирующего сигнала, который складывается с опорным сигналом, приводит к искажению величины суммарного поля, после чего невозможно выделить набег фазы сигнала, приобретенный при прохождении через среду. Таким образом, интерферометрическая схема определения сдвига фазы зондирующего микроволнового сигнала не подходит для диагностики электронной плотности в исследуемом типе разряда атмосферного давления.

Для исключения влияния поглощения зондирующего сигнала на определение плазменных параметров, была предложена новая схема измерения набега фазы. Реализация такого метода возможна за счет регистрации электрического поля волны зондирующего излучения с помощью коаксиально – волноводного перехода (КВП). В этом случае КВП выступает в роли антенны, поэтому отследить изменение фазы электрического поля волны зондирующего сигнала можно на экране осциллографа. При этом частота дискретизации должна как минимум в 2 раза превышать частоту зондирующего сигнала. В данной работе был использован осциллограф фирмы Keysight Infiniium Z с частотой пропускания до 63 ГГц и частотой дискретизации 160 ГГц. В качестве источника зондирующего

излучения был использован полупроводниковый диод Ганна с частотой излучения 35 ГГц. При таком способе детектирования набега фазы, можно было отслеживать изменение фазы зондирующего сигнала на экране осциллографа [56]. На рисунке 1.31 представлена схема СВЧ зондирования плазмы. Для такого метода определения набега фазы зондирующего сигнала, обусловленного плазмой, применение аттенюаторов и фазовращателей не требуется.

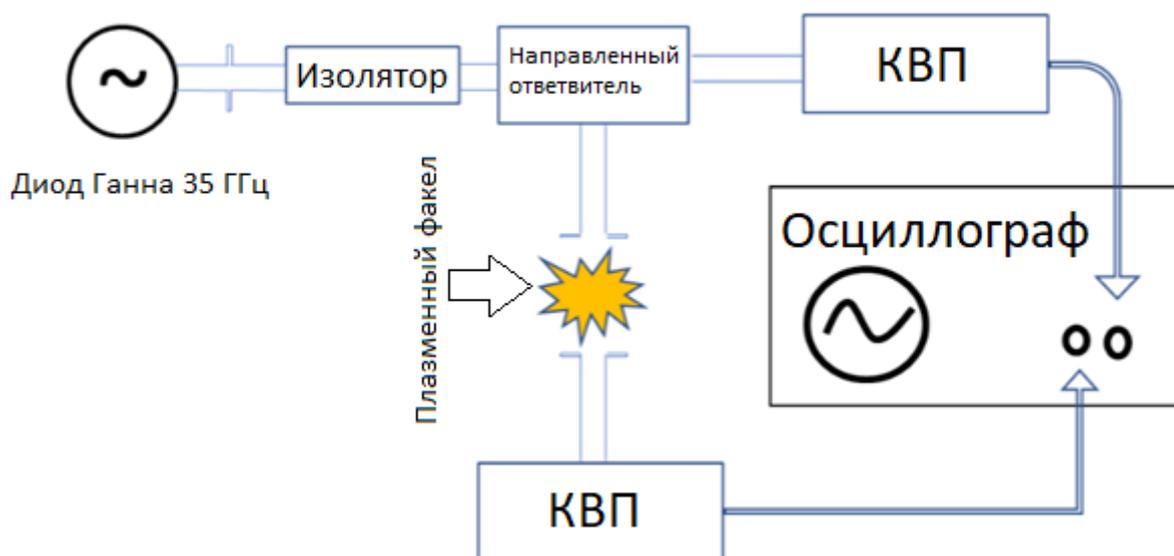


Рисунок 1.31. Схема микроволнового зондирования плазмы

Излучение полупроводникового источника делится на два плеча. Опорный сигнал, относительно которого будет происходить определение изменения фазы, и зондирующий, который с помощью СВЧ антенн проводится через исследуемую среду. При этом развертку электрического поля обоих сигналов можно видеть на экране осциллографа. Определяется разность фаз между этими сигналами с «включенной» плазмой между СВЧ антеннами и без. Вычитая значения разностей фаз сигналов в этих двух режимах, можно найти величину фазового сдвига, обусловленного наличием плазмы. Затем по этому сдвигу фазы можно вычислить среднее значение электронной плотности вдоль луча зондирования.

Данный метод определения электронной плотности излучения был апробирован на источнике индукционно – связанной плазмы низкого давления –

стенд С-13 [56]. На рисунке 1.32 представлены фотографии данной установки в эксперименте по СВЧ зондированию плазмы.



Рисунок 1.32. Фото экспериментального стенда С-13

Полученные результаты среднего значения электронной плотности вдоль луча зондирования находятся в хорошем соответствии с результатами зондовой диагностики такой индукционно – связанной плазмы с помощью двойного зонда Ленгмюра. Также среднее значение электронной плотности на этом стенде было определено методами СВЧ интерферометрии. Для этого был использован источник микроволнового излучения с частотой 35 ГГц. Результаты определения электронной плотности методами СВЧ зондирования (35 ГГц) и СВЧ интерферометрии полностью согласуются для различных режимов горения разряда (мощность 100-600 Вт, давление  $10^{-3}$  –  $10^{-1}$  торр). Полученные обоими методами значения электронной плотности в диапазоне от  $10^{11}$  до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> находятся в хорошем соответствии.

Затем метод СВЧ зондирования был использован для определения значения средней электронной плотности в плазменном факеле атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения. На рисунке 1.33 представлены фотографии эксперимента по определению средней

электронной плотности в плазменном факеле методом СВЧ зондирования. В качестве источника зондирующего излучения был использован диод Ганна с частотой излучения 35 ГГц.



Рисунок 1.33. Фотографии экспериментального стенда. Измерение средней электронной плотности в плазменном факеле методом СВЧ зондирования

В данном эксперименте не были использованы СВЧ антенны для проведения зондирующего излучения через плазменный факел. Два открытых конца волновода подводились в область фокусировки квазиоптического пучка греющего излучения на одном уровне с металлической трубкой газового напуска. Таким образом, зондирующее излучение распространялось поперек через плазменный факел. Длина зондирования равна диаметру плазменного факела и в различных режимах поддержания разряда изменялась от 3.5 до 4 мм. Зная температуру газа для каждого режима поддержания разряда, была определена и учтена частота электрон – нейтральных столкновений в аргоновом плазменном факеле атмосферного давления.

Инициирование разряда в момент зондирования приводила к заметному смещению развертки электрического поля зондирующего сигнала на величину порядка 1 рад и уменьшению амплитуды принимаемого сигнала в 3-4 раза. Уменьшение амплитуды при этом могло быть связано как с поглощением зондирующего излучения в плазменном объеме, так и с отражением падающей зондирующей волны от границы раздела «факел - воздух». Однако это уменьшение

амплитуды не влияло на фазовое смещение сигнала. Таким образом, описанным выше способом СВЧ зондирования плазмы атмосферного давления, получилось разделить вклады уменьшения амплитуды и фазового сдвига зондирующего сигнала, что позволяет провести оценки среднего значения электронной плотности. На рисунке 1.34 представлены результаты измерения средней электронной плотности в плазменном факеле, поддерживаемом излучением гиротрона с частотой 24 ГГц. Результаты получены для различных значений поглощенных мощностей и потоков аргона. Красной линией отмечен уровень критической электронной плотности для частоты греющего поля. Можно видеть, что с увеличением доли поглощенной мощности среднее значение электронной плотности меняется в пределах от  $7.5$  до  $8.5 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Эти значения стабильно превышают величину критической плотности для частоты 24 ГГц, которая равна  $7.2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Однако при зондировании плазменного факела, поперечный размер которого порядка длины волны зондирующего излучения, характер распространения микроволнового излучения на цилиндрической границе раздела сред «плазма - воздух» может иметь сложный характер, существенно отличающийся от линейного. Например, за счет рефракции на поверхности, в приемный волноводный тракт могла попасть часть зондирующего излучения, «обогнувшая» факел. Наличие таких траекторий распространения зондирующего излучения могло привести существенную ошибку в полученные значения плотности, поскольку использованные формулы подсчета концентрации электронов по сдвигу фазы соответствуют плазменному плоскому слою.

Для проверки существования таких траекторий, с помощью численных методов была смоделирована данная ситуация. В модели было задано два вида зондируемых плазменных объектов: плазменный цилиндр с диаметром, равным диаметру металлической трубки газового напуска и бесконечный плазменный плоский слой с той же толщиной.

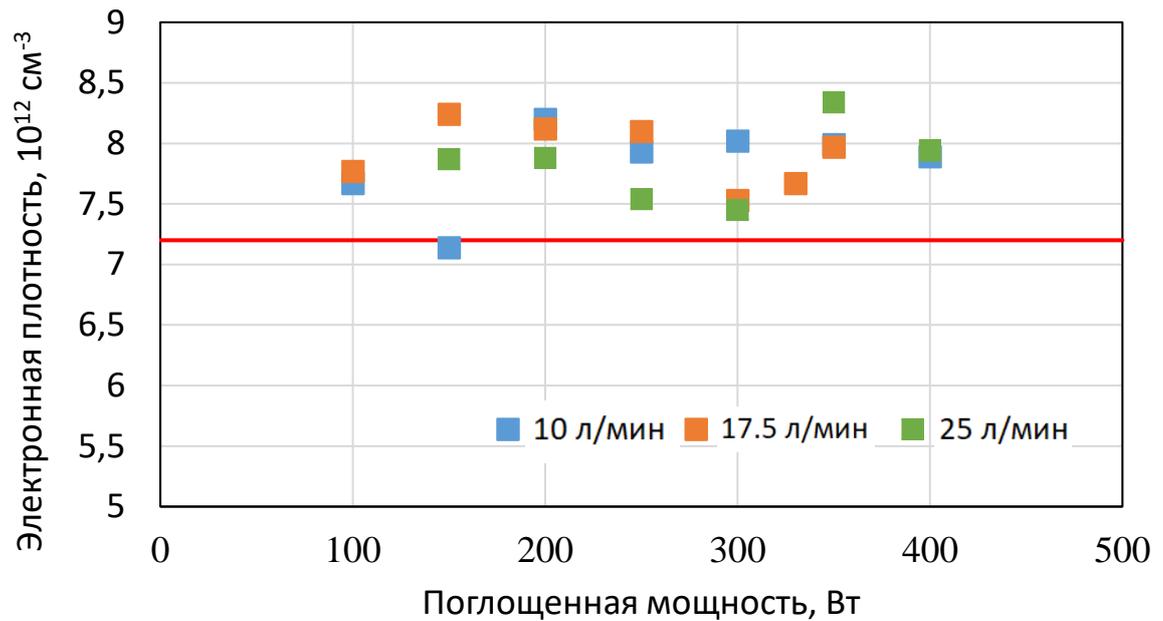


Рисунок 1.34. Зависимость средней электронной плотности в плазменном факеле от поглощенной мощности при различных потоках аргона.

Было показано, что сдвиг фазы, приобретаемый зондирующим излучением при прохождении плоского слоя не больше чем на 5% превышает сдвиг фазы, получаемый при зондировании плазменного цилиндра. Этот численный эксперимент подтверждает корректность проведенных измерений электронной плотности. По крайней мере, полученные экспериментально значения электронной плотности для плазменного факела, полученные по формулам для плоского слоя, являются оценкой снизу для реальной концентрации электронной плотности в разряде.

Таким образом, методами СВЧ зондирования было определено среднее значение электронной плотности в плазменном факеле. Было показано, что электронная плотность превышает значение критической плотности для частоты греющего поля и не изменяется с ростом поглощенной мощности. Данные результаты подтверждают корректность предположений об электронной плотности в плазменном факеле, которые были сделаны при построении модели разряда. Однако на основании проведенных измерений нельзя ничего сказать о распределении плотности плазмы в поперечном сечении факела. Предполагается,

что электронная плотность в области плазменного ореола распределена однородно и близка к критической концентрации для частоты греющего поля. Однако, концентрация электронов в филаментах может существенно превышать критическую плотность для частоты греющего поля. Для подтверждения этого предположения была проведена специальная экспериментальная серия по измерению электронной плотности в филаментах по уширению линий водорода серии Бальмера, обусловленному линейным эффектом Штарка. Подробно данная методика описана в разделе 2.3.3 настоящей работы. В данном разделе приведены только результаты измерения электронной плотности.

В режиме поддержания разряда в потоке газа (рисунок 1.26), где удалось разрешить пространственно неоднородную структуру разряда, была продемонстрирована разница в уширении водородных линий  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  серии Бальмера в спектрах филамент и спектрах плазменного факела (рисунок 1.35).

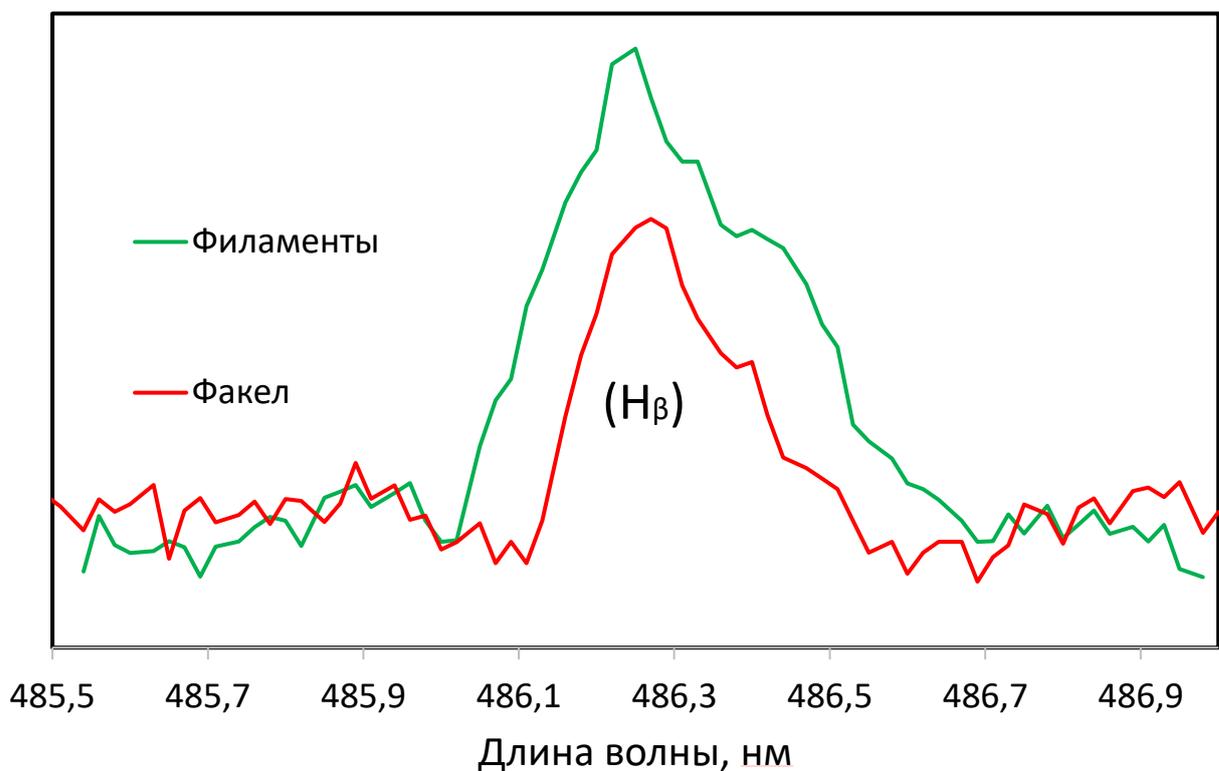


Рисунок 1.35. Линии водорода серии Бальмера ( $H_\beta$ ) в плазменном факеле (красный) и в филаментах (зеленый).

Водород подмешивался в плазменный объем из окружающей атмосферы воздуха. При специальном усилении спектральных диапазонов, где находятся линии  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ , их формы удалось надежно выделить на фоне шумов матрицы спектрометра. Было показано, что уширение вышеуказанных линий в плазменном факеле не превышает величину, близкую к ширине аппаратной функции спектрометра. С учетом доступной точности измерений эмиссионных спектров, уширение водородных линий в факеле соответствует электронной плотности, меньшей  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Уширение водородных линий серии Бальмера в филаментах заметно превышает ширину аппаратной функции спектрометра и величину уширения, обусловленную доплеровским и вандерваальсовским механизмами. Пересчет величины уширения водородных линий в филаментах, обусловленного линейным эффектом Штарка, позволяет оценить электронную плотность на уровне  $(7 \pm 3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Электронная плотность в пределах доверительного интервала не изменяется от мощности нагрева (поток аргона фиксирован и превышает 30 л/мин). Таким образом, плотность электронов в филаментах на два порядка превышает критическое значение для частоты внешнего поля и среднее значение электронной плотности в плазменном факеле. Это свидетельствует о том, что филаменты являются областью разряда с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью.

В итоге, в данной главе было показано, что в сфокусированных квазиоптических пучках мощного непрерывного излучения миллиметрового диапазона длин волн реализовано поддержание неравновесного разряда в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха при атмосферном давлении со степенью неравновесности больше 10. Микроволновый разряд имеет неоднородную пространственную структуру. Появление нитевидных плазменных каналов, ориентированных вдоль направления потока газа, обусловлено развитием ионизационно-перегревной неустойчивости с газодинамическим выносом плазмы вдоль направления потока газа. При этом характерный размер нитевидных филаментарных структур определяется амбиполярной диффузионной длиной, которая не зависит от мощности внешнего нагрева. Также в исследованном разряде

атмосферного давления в потоке газа, поддерживаемом в сфокусированном квазиоптическом пучке мощного непрерывного миллиметрового излучения, продемонстрирован новый механизм формирования неравновесного плазменного ореола, обусловленный динамическим диффузионным турбулентным выносом плазмы из филамент.

Основные результаты главы 1 опубликованы в работах [22, 23, 36, 37, 39, 56].

## **Глава 2. Разряд атмосферного давления, поддерживаемый в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения гиротрона с частотой 263 ГГц**

В данной главе проведено экспериментальное исследование неравновесного плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке микроволнового излучения субтерагерцового диапазона. Такое исследование можно отнести к разделу поисковых фундаментальных работ в рамках изучения динамики и характеристик разрядов атмосферного давления, поддерживаемых в квазиоптических пучках микроволнового излучения.

На сегодняшний день микроволновые разряды атмосферного давления используются в широком спектре промышленных и технологических приложений. В качестве источников микроволнового излучения наибольшую популярность имеют магнетроны с частотой излучения 0.915 и 2.45 ГГц, что обусловлено их сравнительными доступностью и простотой в эксплуатации [35, 59-67]. Разработано и применяется большое количество способов организации микроволновых разрядов. Непрерывно ведутся работы по оптимизации способов подвода микроволновой мощности в этих видах плазмотронов. Оптимизируются плазменные параметры таких источников плазмы атмосферного давления. Это привело к созданию на сегодняшний день большого количества плазменных источников атмосферного давления как с равновесными, так и с неравновесными температурными характеристиками.

Например, один из наиболее эффективных с точки зрения получаемых плазменных параметров способов подвода микроволновой мощности данного частотного диапазона реализован в плазмотронах на поверхностной волне. За счет особого режима трансформации волноводной моды в поверхностную волну, в таких разрядах удастся существенно увеличить удельный энерговклад и достичь неравновесных температурных плазменных параметров даже при атмосферном давлении. Это делает данные источники неравновесной плазмы привлекательными в широком спектре прикладных промышленных и технологических задач. В частности, речь идет о промышленных задачах плазмохимического разложения

высокостабильных молекул. Активация и диссоциация имеют пороговый энергетический характер. Наличие существенно неравновесных температурных характеристик позволяет повысить энергоэффективность и конверсию таких процессов.

В рамках данной диссертационной работы рассматривается иной способ локализации энергии, вводимой в разряд, по сравнению с режимом нагрева на поверхностной волне. Это достигается путем использования большей частоты микроволнового поля и применением систем фокусировки пучка [36-38, 40, 41, 68]. Нагрев плазмы в таком случае происходит классическим образом, то есть в пучке миллиметрового излучения. С помощью систем фокусировки излучения (СВЧ линзы, параболические зеркала и пр.) можно добиться «сжатия» пучка миллиметрового излучения до размеров порядка длины волны. Поэтому за счет использования более коротковолновых мощных источников СВЧ излучения – гиротронов, можно добиться большей плотности мощности в области перетяжки пучка и большего удельного энерговыделения в разряд в сравнении с длинноволновыми с той же выходной мощностью. Данный метод локализации энергии и области поддержания разряда является конкурентоспособной альтернативой для ныне существующих источников неравновесной плазмы атмосферного давления.

В данной работе было проведено экспериментальное исследование плазменных факелов атмосферного давления, поддерживаемых в квазиоптических пучках миллиметрового излучения гиротронов с частотами 24 и 263 ГГц. Частоты излучения использованных источников в 10 и 100 раз соответственно превышают частоту излучения магнетрона. Использованные источники СВЧ излучения покрывают широкий частотный диапазон, который потенциально может быть использован для поддержания разрядов атмосферного давления. Обнаружен и описан тренд в изменении плазменных параметров с увеличением частоты греющего поля. Результаты данной экспериментальной работы могут быть использованы в промышленных задачах плазмохимического разложения высокостабильных молекул.

В данной главе с помощью скоростной фотографии была исследована пространственно - временная динамика плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения с частотой 263 ГГц. Методами оптической эмиссионной спектроскопии были получены зависимости вращательной, колебательной температур и температуры возбуждения атомов аргона от параметров поддержания плазмы. На основании полученных результатов была надежно продемонстрирована существенная неравновесность полученных температурных характеристик. По уширению линий водорода серии Бальмера за счет линейного эффекта Штарка была проведена оценка электронной плотности в разряде.

## **2.1. Описание экспериментального стенда и источника субтерагерцового излучения**

В последние годы получили бурное развитие источники мощного излучения субтерагерцового диапазона [67-71]. Создание таких мощных источников открывает широкие возможности для исследования свойств ранее недоступного субтерагерцового частотного диапазона. В первую очередь представляет интерес их применение в задачах создания и нагрева плазмы. За счет высокой частоты излучения возможно создание газовых разрядов с высокими значениями электронных концентраций в диапазоне  $10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [13, 14]. Использование квазиоптических систем фокусировки позволяет создавать гауссовы пучки субтерагерцового излучения с высокими значениями плотности мощности на уровне  $1-100 \text{ МВт/см}^2$ , что обеспечивает высокий удельный энерговклад в газовый разряд [13, 14, 67-71]. В субтерагерцовом и терагерцовом диапазонах, энерговклад в разряд осуществляется через нагрев электронной компоненты, что обуславливает создание плазмы с уникальными неравновесными характеристиками, недоступными при нагреве иными способами и высокими концентрациями электронов, близкими к критической для частоты греющего поля.

В настоящее время активно исследуются газовые разряды низкого и субатмосферного давлений, поддерживаемые в квазиоптических гауссовых пучках

субтерагерцового излучения. Например, в работах [72-76] в качестве источника излучения был использован гиротронный комплекс, с частотой излучения 670 ГГц и мощностью до 40 кВт в импульсном режиме. За счет высокой частоты нагрева в таких разрядах возможно получение плазмы с критической для частоты греющего поля концентрацией и высокой степенью ионизации. Достижимые параметры плазмы способствуют созданию многозарядных ионов, которые являются эффективными источниками экстремального ультрафиолета [73, 75]. Энерговклад в УФ излучение может достигать 10% от вкладываемой мощности, что делает разряды данного типа привлекательными в качестве промышленных источников экстремального УФ для литографии высокого разрешения [73].

Известен ряд работ, выполненных на уникальном источнике терагерцового излучения с частотой 2.3 ТГц - Новосибирском лазере на свободных электронах (NovoFEL) [77-79]. Одним из направлений исследований является разряд атмосферного давления, поддерживаемый в квазиоптическом пучке терагерцового излучения. В таком разряде была достигнута плотность плазмы, в 2 раза превышающая критическую для частоты греющего поля ( $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) и температура электронов на уровне 2.5 эВ.

В главе 1 приведены результаты исследования параметров разряда, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц [36, 37]. Благодаря наличию существенной неравновесности в распределении температурных характеристик и сравнительно высокому удельному энерговкладу, такой плазменный источник может быть интересен в широком спектре плазмохимических приложений. В главе 1 было показано, что увеличение энерговклада в такой разряд приводило к пропорциональному увеличению размеров факела, а температурные характеристики не изменялись в пределах погрешности.

В данной главе представлены результаты исследования газового разряда атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового

излучения с частотой 263 ГГц, что на порядок превышает частоту поля, использованную для нагрева плазмы в главе 1. Разряд атмосферного давления, поддерживаемый мощным непрерывным субтерагерцовым излучением, является новым объектом в физике плазмы. Исследование параметров такого плазменного факела и его пространственно-временной динамики является важной фундаментальной задачей в теории микроволновых разрядов атмосферного давления и интересным для возможных будущих приложений.

На рисунке 2.1 представлена схема экспериментальной установки. Способ организации газового разряда аналогичен схеме, описанной в работах [36, 37] и в главе 1. В качестве источника субтерагерцового излучения был использован гиротрон с частотой 263 ГГц и мощностью до 1 кВт в непрерывном режиме [41, 68, 80, 81]. Излучение имеет на выходе гауссово распределение интенсивности в поперечном сечении пучка. По квазиоптическому тракту оно вводилось в газоразрядную камеру, где фокусировалось с помощью системы параболических зеркал.

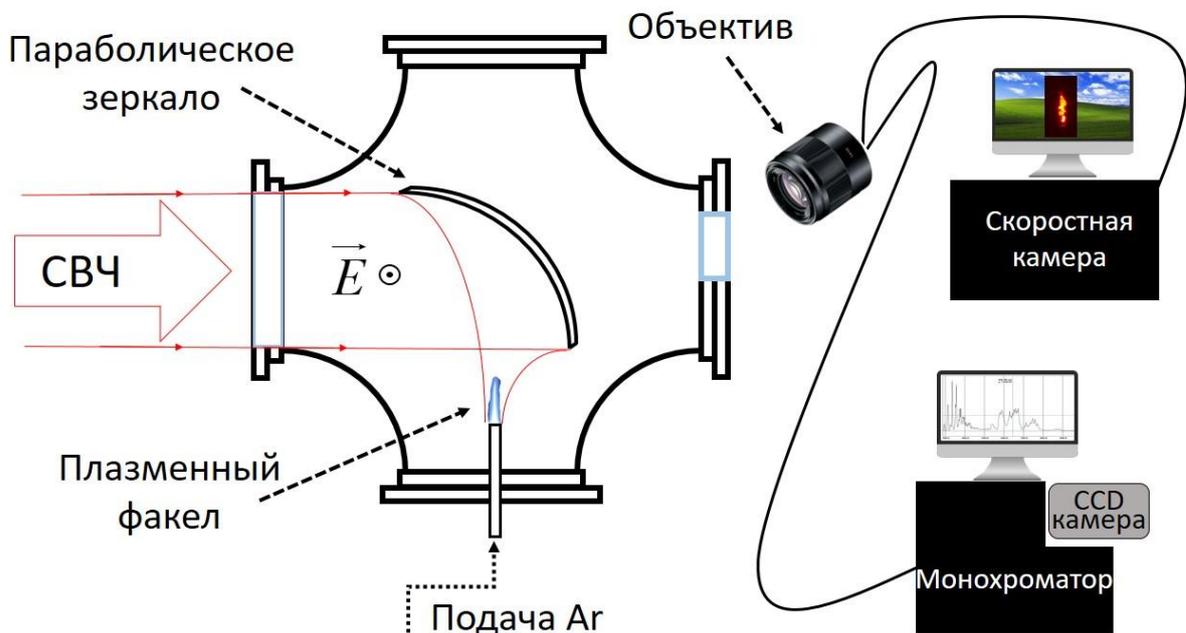


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки

На рисунке 2.2 представлены результаты расчета формы квазиоптического пучка в его поперечном сечении на различных расстояниях относительно области

его перетяжки. Можно видеть, что в области перетяжки пучок имеет форму круга. Радиальная зависимость интенсивность в перетяжке имеет гауссово распределение [80]. На рисунке 2.3 представлены фотографии следов воздействия пучка на силикатный кирпич (непрерывный режим, мощность 1 кВт, время нагрева 10 с) и на термобумаге (импульс, 60 Вт, 10 мс). Угловая расходимость пучка составляет  $60^\circ$ , ширина перетяжки равна 1.2 мм. Это соответствует плотности мощности в перетяжке до  $20 \text{ кВт/см}^2$  и действующему значению электрического поля  $2.7 \text{ кВ/см}$ . В области перетяжки пучка размещалась металлическая трубка с внутренним диаметром 3 мм, по которой осуществлялась подача плазмообразующего газа навстречу падающему пучку.

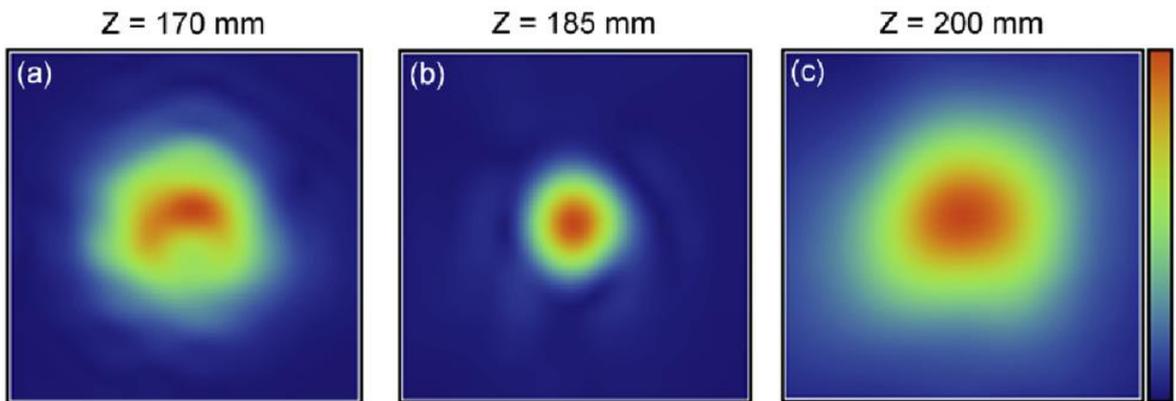


Рисунок 2.2. Расчет интенсивности в поперечном сечении квазиоптического пучка. а – на 15 мм выше перетяжки пучка; б – область перетяжки пучка; с – область на 15 мм ниже перетяжки пучка.

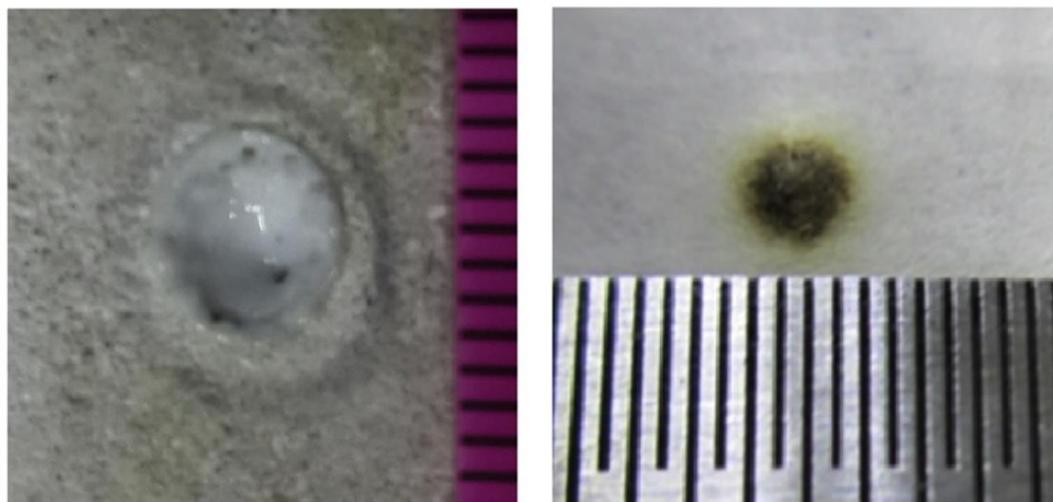


Рисунок 2.3. Фотографии следов пучка на: (левое фото) – силикатном кирпиче, (правое фото) – термобумаге.

Площадь пучка в области его перетяжки меньше площади сечения трубки газового напуска. Высокочастотное поле при правильной юстировке практически полностью проникало внутрь трубки через ее срез. В качестве плазмообразующего газа был использован аргон. Разряд инициировался в потоке аргона, вытекающем навстречу падающему полю, при мощности нагрева порядка 900 Вт. Стабильный факел удавалось поддерживать и при меньших мощностях нагрева до 520 Вт. Разряд представляет собой плазменный факел, с диаметром, примерно равным диаметру трубки и длиной 1.5 – 2 см (рисунок 2.4). Аргонный факел горел в окружающей атмосфере воздуха при атмосферном давлении. Продувка газоразрядной камеры осуществлялась через открытые фланцевые входы. Скорость потока аргона изменялась в пределах от 5 до 30 л/мин, что соответствует скорости потока газа на срезе трубки 12-72 м/с. Разряд поддерживался в диапазоне мощностей от 520 до 1000 Вт. Визуально размер факела практически не изменялся с изменением режима поддержания. В газоразрядной камере также были предусмотрены диагностические фланцевые входы для проведения съемки разряда на фотокамеру со скоростным электронным затвором и регистрации его оптических спектров.



Рисунок 2.4. Фотография плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения гиротрона с частотой 263 ГГц. Время выдержки 0.1 с.

В целом, постановка эксперимента схожа с описанной в главе 1, где исследовался плазменный факел, поддерживаемый в потоке газа в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц. Первое отличие связано с направлением распространения разряда: факел, поддерживаемый субтерагерцовым излучением, распространяется навстречу падающему пучку, когда в главе 1 наоборот. Второе отличие связано с соотношением «площадь сечения плазменного факела – площадь пучка в области поддержания». В случае плазменного факела, описанного в главе 1, это соотношение примерно равно 0.1, для субтерагерцового факела примерно 1 – 2. Поэтому для исследуемого в главе 2 плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения, есть основания полагать, что большая часть вводимой в камеру мощности поглощается плазмой. Все оценки плазменных параметров, сделанные в данной главе, выполнены в рамках данного предположения.

## 2.2. Изучение пространственно – временной динамики разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения

Для изучения пространственной структуры разряда и его временной динамики были получены фотографии разряда с помощью камеры со скоростным электронным затвором Наногейт 24, которая позволяла делать кадры с минимальной выдержкой 20 нс. Были получены фотографии разряда при различных мощностях вводимого субтерагерцового излучения и потоках аргона. На рисунке 2.5 приведены типичные фотографии разряда, снятые с временем выдержки 20 нс и 1000 нс. Контрастность подбиралась таким образом, чтобы обеспечить максимальный динамический диапазон регистрируемого оптического свечения плазмы. Цветовая шкала имеет логарифмический масштаб для лучшей демонстрации контура и структуры разряда при различных параметрах эксперимента.

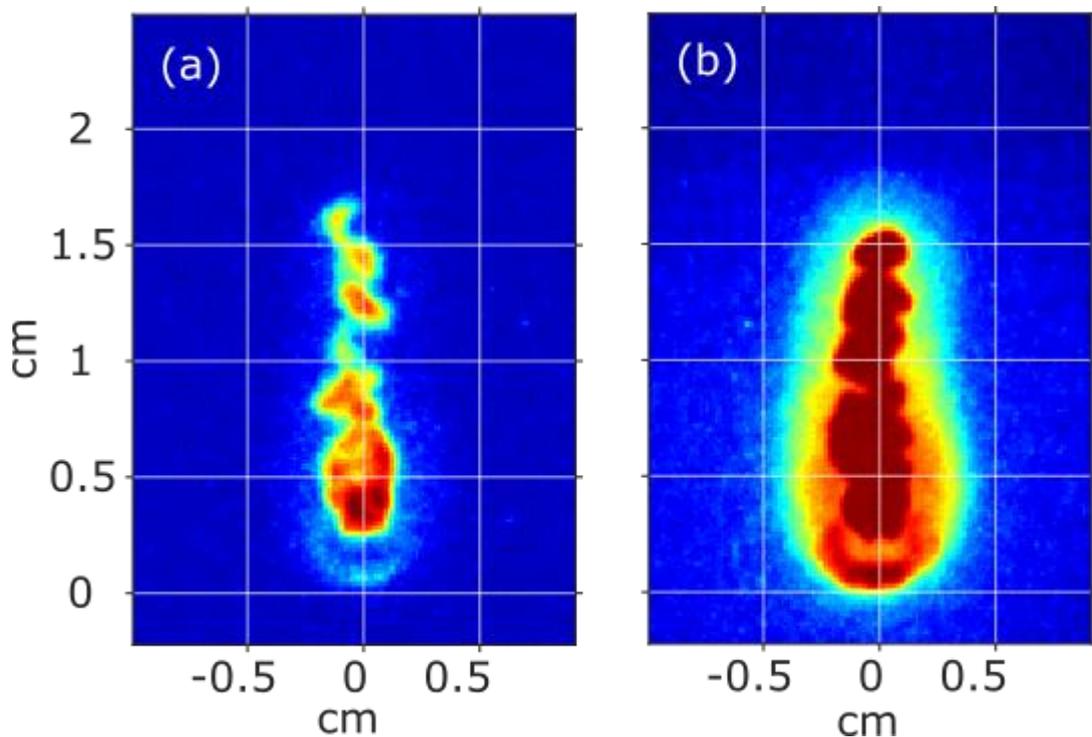


Рисунок 2.5. Фотографии разряда на скоростную камеру. Мощность нагрева 1 кВт, поток аргона 10 л/мин. Левая фотография – время экспозиции 20 нс. Правая фотография – время экспозиции 1000 нс.

На временах порядка 20 нс структура плазменного факела неоднородна, в ней наблюдаются квазипериодические островки светимости. Характерный масштаб таких островков и расстояние между ними составляют 1-2 мм, что примерно равно длине волны греющего поля ( $\lambda=1.14$  мм). На рисунке 2.6 представлено несколько фотографий разряда с временем экспозиции 20 нс, сделанных в одном режиме поддержания разряда.

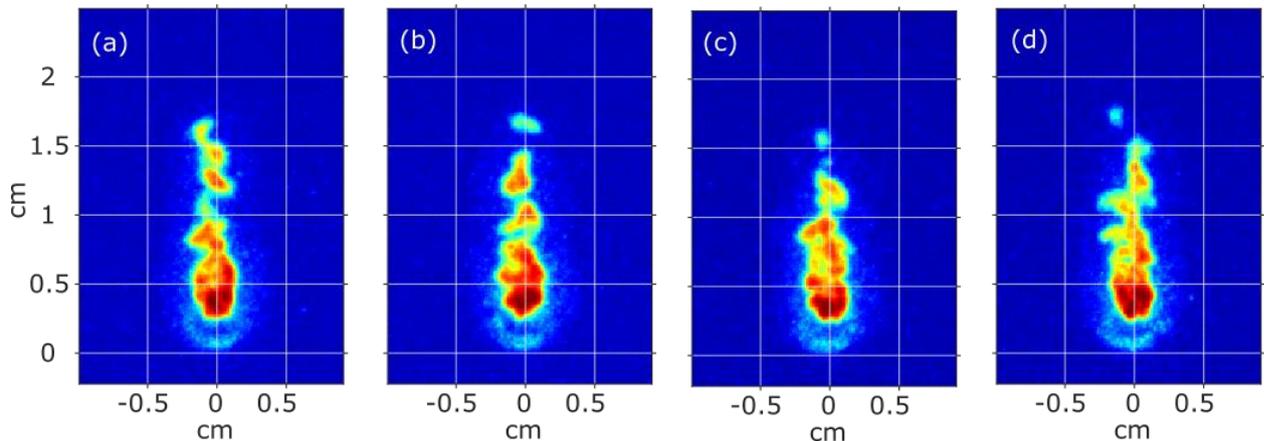


Рисунок 2.6. Фотографии разряда на камеру со скоростным электронным затвором. Мощность нагрева 1 кВт, поток аргона 10 л/мин, время экспозиции 20 нс.

Можно видеть, что такая неоднородная островковая структура факела не является стационарной. Островки светимости меняют своё положение в пространстве от фотографии к фотографии. Можно видеть, что цветовая гамма этих островков, отражающая изменение интенсивности их светимости, имеет радиальную равномерную зависимость, с характерным масштабом 0.1 – 0.2 мм. Очевидно, что фото разряда с временем экспозиции 1 мкс, соответствует интегральному замыванию таких островков светимости в центральной части разряда. На рисунке 2.6 представлены фотографии разряда с временем экспозиции 20 нс, сделанные в одном режиме поддержания разряда. Можно заметить, что нижняя часть разряда, примыкающая к трубке газового напуска, остается неподвижной от фотографии к фотографии. Эта область имеет шарообразную

форму, с характерным диаметром порядка диаметра трубки. Форма и положение этой светящейся области не изменяются. Будем называть эту область телом разряда.

На фотографиях с временем экспозиции порядка 1 мкс факел представляет собой однородную плазменную структуру. Форма и размер разряда на этих временах экспозиции не изменяются при фиксированных параметрах нагрева. Вокруг плазменного факела наблюдается неяркое свечение, с убывающим градиентом интенсивности при удалении от центра. Это свечение не обусловлено вылетом плазмы из основного тела разряда, так как ширина такой светящейся области составляет 8 мм, что почти в два раза больше внешнего диаметра трубки газового напуска. Это может быть обусловлено засветкой фотографии. На рисунке 2.4, где изображено фото факела на обычную камеру с временем выдержки 0.1 с, можно наблюдать засветку плазменного объема и пространства около него. При этом, наличие засветки обуславливает существование некоего плазменного ореола вокруг основного объема плазменного факела. По аналогии с плазменным факелом, исследованным в главе 1, можно предположить, что свечение в области около факела и над телом разряда (нестационарная, квазипериодическая структура) обусловлены наличием плазменного ореола – области неравновесной нетермической плазмы, создание и поддержание которой обеспечиваются УФ излучением тела самого разряда и внешним электромагнитным полем. Оценки членов стационарного уравнения ионизации (1.3) показали, что доминирующим механизмом потери электронов из тела факела является амбиполярная диффузия. Частота ионизации при этом соответствует характерной частоте амбиполярной диффузии электронов из основного плазменного объема (1.4). Таким образом тело факела в данных экспериментах является аналогом филаментарных образований в факеле, описанном в главе 1, поскольку точно также является источником электронов для окружающего его плазменного ореола.

На рисунке 2.7 представлены фотографии разряда, сделанные с одинаковым временем экспозиции 20 нс, но для различных значений мощности нагрева. Можно

видеть, что общий размер факела уменьшился с уменьшением мощности нагрева. Также уменьшился и размер тела факела. На основании анализа многочисленных скоростных фотографий, сделанных для различных режимов поддержания разряда, было установлено, что размер тела факела изменяется пропорционально мощности греющего поля.

Область разряда, поднимающаяся над телом разряда, сносится потоком аргона навстречу падающему квазиоптическому пучку миллиметрового излучения. Положение границы светимости этой, поднимающейся вверх от тела разряда плазмы, определяется значением плотности мощности в перетяжке пучка, достаточной для поддержания разряда. Расстояние от области перетяжки пучка, на котором плотность мощности такова, что не способна поддерживать достаточную скорость ионизации, определяет размер факела, который наблюдается на временах экспозиции более 1 мкс.

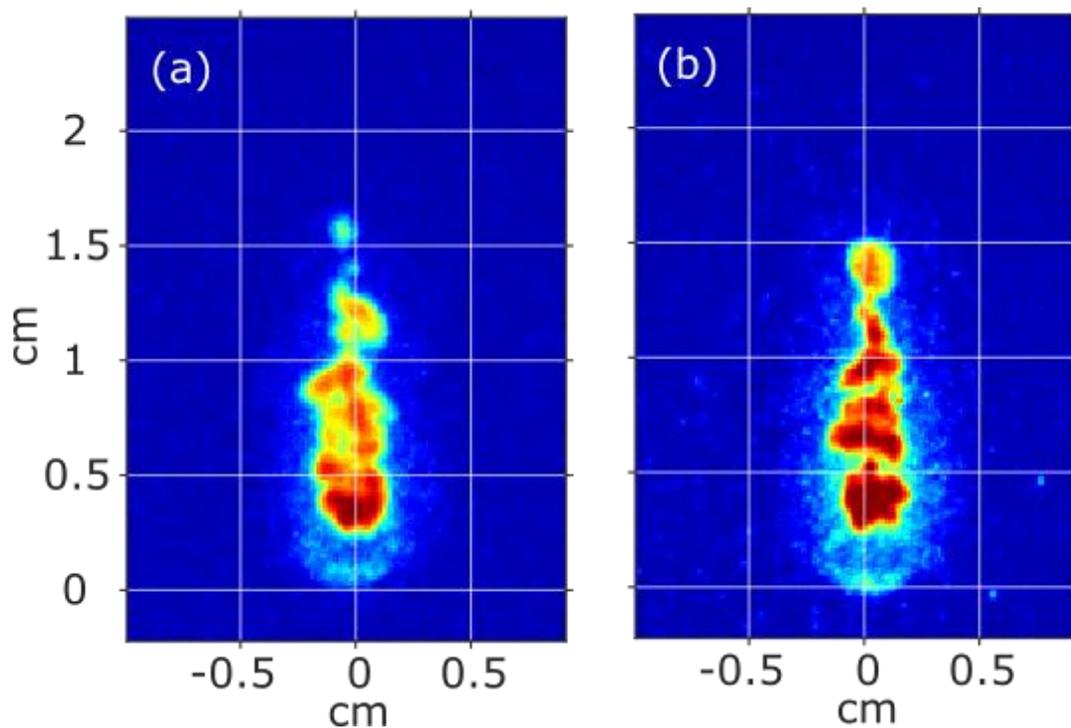


Рисунок 2.7. Фотографии разряда на скоростную камеру. Левая фотография - мощность нагрева 1 кВт, поток аргона 10 л/мин, время экспозиции 20 нс. Правая фотография - мощность нагрева 0.78 кВт, поток аргона 10 л/мин, время экспозиции 20 нс.

Время переноса таких островковых структур в объеме плазменного факела много меньше 1 мкс, так как за это время имеет место полное усреднение картины светимости. Скорость потока аргона в проведенных экспериментах варьировалась в пределах 12-72 м/с. Это означает, что такой перенос не может быть обусловлен газодинамическими процессами. Иначе такая стационарная форма факела должна была бы наблюдаться только на временах порядка 1 мс. Поэтому имеющаяся неоднородная квазипериодическая структура свечения плазмы может быть обусловлена структурой СВЧ поля в области поддержания плазмы.

### **2.3. Исследование оптических эмиссионных спектров разряда атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного субтерагерцового излучения**

Для изучения параметров плазменного факела, поддерживаемого излучением гиротрона с частотой 263 ГГц, были получены оптические эмиссионные спектры. Оптические спектры записывались с помощью монохроматора Черни – Тернера MS5205i (производство фирмы SOL Instrument). Разрешение данного монохроматора для длины волны 546 нм с использованной решеткой 1200 штрихов на миллиметр и шириной щели 10 мкм составляло 0.028 нм. В качестве детектора в этом спектрометре была использована высокочувствительная CCD матрица. Для данной конфигурации ширина аппаратной функции спектрометра составляет 0.15 нм, что было определено по спектру линейчатого излучения неоновой лампы. Оптические спектры снимались в диапазоне от 300 до 900 нм. С помощью линзовой системы было получено дефокусированное изображение факела для проведения интегрального анализа всего плазменного объема. Спектры снимались через кварцевое окно, расположенное в верхней части газоразрядной камеры. Для калибровки чувствительности CCD матрицы спектрометра и использованной оптической системы была использована калибровочная лампа чернотельного излучения с заданной температурой.

Вид типичного эмиссионного спектра аргонового плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения с частотой

263 ГГц, качественно не отличается от аналогичного, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц (рисунок 1.12). Аргоновый факел в обоих случаях горит в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха. При этом воздух в небольшом количестве подмешивается в объем плазмы, о чем можно судить по наличию электронно – колебательных переходов второй положительной системы азота на эмиссионных спектрах. По виду типичного эмиссионного спектра, представленного на рисунке 1.12, можно условно выделить 2 характерные области: длинноволновая, где наблюдаются в основном интенсивные линии аргона, и коротковолновая, где присутствуют как аргоновые эмиссионные линии, так и эмиссионные электронно-колебательные переходы второй положительной системы азота. При этом интенсивность аргоновых линий из длинноволновой области почти на два порядка превышает интенсивность азотных линий в коротковолновой области.

Для дальнейшего анализа параметров плазмы были использованы как эмиссионные линии аргона, так и эмиссионные линии азота. Поэтому для каждого режима поддержания факела (с разной мощностью нагрева или скоростью потока газа), снималось по 2 спектра с различным усилением:

- Диапазон 300-900 нм с временем экспозиции 20 мс.
- Диапазон 300-600 нм с временем экспозиции 500 мс.

Ширина входной щели спектрометра не изменялась и оставалась равной 10 мкм. В данной работе по полученным оптическим эмиссионным спектрам в рамках приближения частичного локального термодинамического равновесия была проведена оценка температурных характеристик разряда:

- По эмиссионным азотным линиям была проведена оценка вращательной и колебательной температуры.
- По эмиссионным линиям аргона была проведена оценка температуры возбуждения электронов.

Ниже представлены результаты их измерения.

### 2.3.1. Измерение температуры возбуждения атомов аргона и оценка электронной температуры

По полученным эмиссионным линиям аргона в длинноволновой и коротковолновой областях спектра была произведена оценка температуры возбуждения атомов аргона. Она описывает распределение возбужденных состояний атомов аргона по энергиям. Для этого используют так называемый Больцмановский график, отражающий зависимость интенсивности линии, нормированной на константы перехода, в зависимости от энергии верхнего возбужденного уровня [42-49]. На рисунке 2.8 представлен типичный Больцмановский график, полученный для разряда, поддерживаемого при мощности 1 кВт и потоке аргона 10 л/мин.

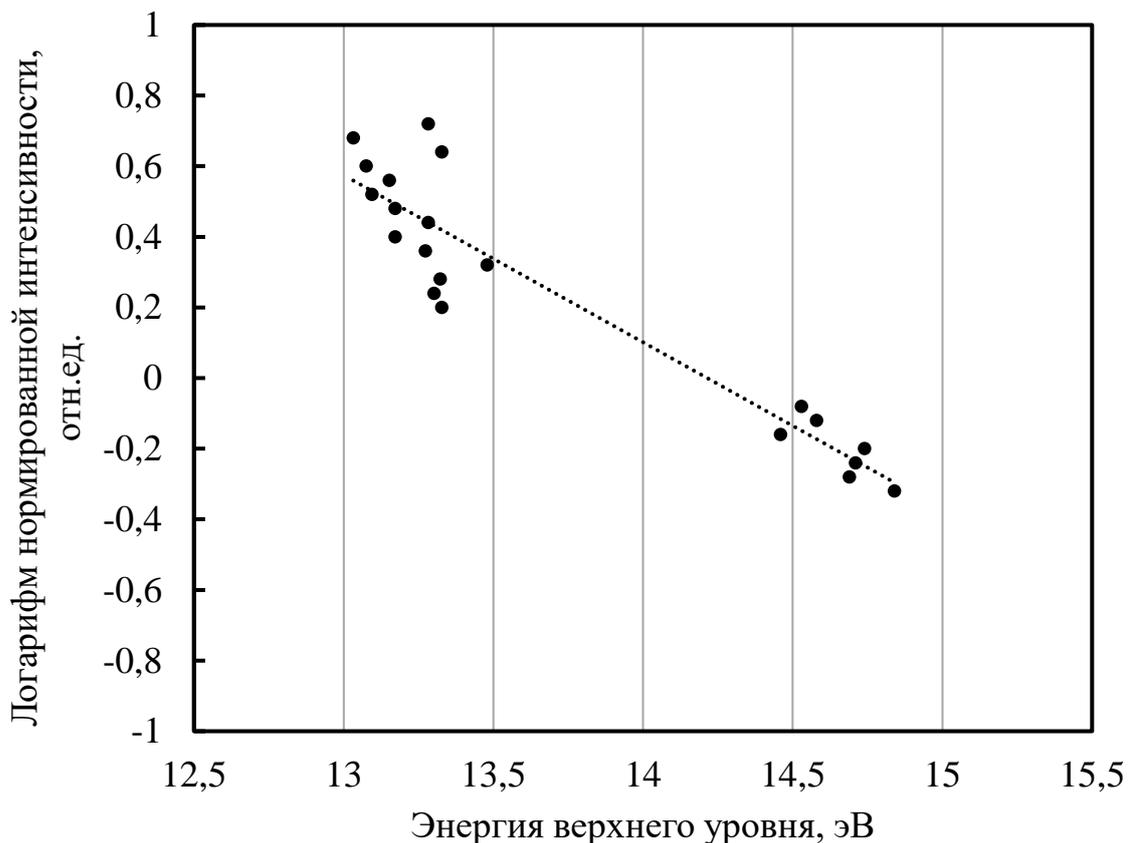


Рисунок 2.8. Больцмановский график распределения нормированной интенсивности переходов в зависимости от энергии верхнего уровня.

Мощность нагрева 1000 Вт, поток аргона 10 л/мин.

Для его построения были использованы линии из длинноволновой и коротковолновой областей спектра для повышения надежности проводимых оценок. Чем больше энергетический зазор между энергиями верхних уровней, тем выше точность проводимых оценок. Точнее, такой энергетический зазор должен быть больше значения оцениваемой температуры возбуждения [32, 33]. Такая методика оценки температуры возбуждения атомов аргона хорошо работает при условии, что распределение атомов аргона по возбужденным состояниям описывается Больцмановской статистикой. Данное утверждение не всегда верно, особенно в неравновесных разрядах с особенностями в функции распределения электронов по энергиям [1-3, 42, 43, 52]. В таких разрядах, электроны, обеспечивающие возбуждение нейтралов, отчасти «копируют» свою функцию распределения на распределение нейтралов по энергиям возбуждения. В неравновесных разрядах, где зачастую могут быть выполнены условия частичного локального термодинамического равновесия (ЧЛТР), вводят понятие температуры возбуждения не для всех уровней энергии возбуждения, а только для некоторых, начиная с некоторого определенного. Величина этого порогового уровня определяется соотношением (1.8) [1-3]. Оценки показали, что для данного типа разряда Больцмановское распределение по энергиям у атомов аргона начинается с уровня с энергией, меньшей, чем энергия нижнего резонансного уровня аргона (11.5 эВ). Это означает, что для исследуемого разряда условия ЧЛТР выполняются для всех энергетических уровней атомов аргона.

Температура возбуждения нейтрального газа в плазме напрямую связана с температурой электронов. В случае, когда плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия, эти температурные характеристики равны [8]. По мере ухудшения условий, обеспечивающих ЛТР плазмы, эти температурные характеристики постепенно расходятся. Причем, температура электронов превышает температуру возбуждения энергетических состояний нейтралов. В работах [42, 43] обсуждается связь между температурой электронов и температурой возбуждения для плазмы в ЧЛТР. Было показано, что электронная температура может значительно превышать измеряемую по Больцмановскому

графику температуру возбуждения. Степень расхождения электронной температуры и температуры возбуждения определяется параметрами плазмы и динамикой заселения верхних энергетических уровней.

В исследованном типе разряда была определена температура возбуждения атомов аргона в различных режимах поддержания плазмы. На рисунке 2.9 представлены полученные зависимости температуры возбуждения атомов аргона от потока аргона при различных значениях мощности. Температура возбуждения не зависит от скорости потока аргона и составила 1.5 – 1.7 эВ. Ошибка была определена по среднеквадратичному отклонению прямой на Больцмановском графике (см. рисунок 2.8). С увеличением мощности нагрева можно видеть небольшое увеличение температуры возбуждения.

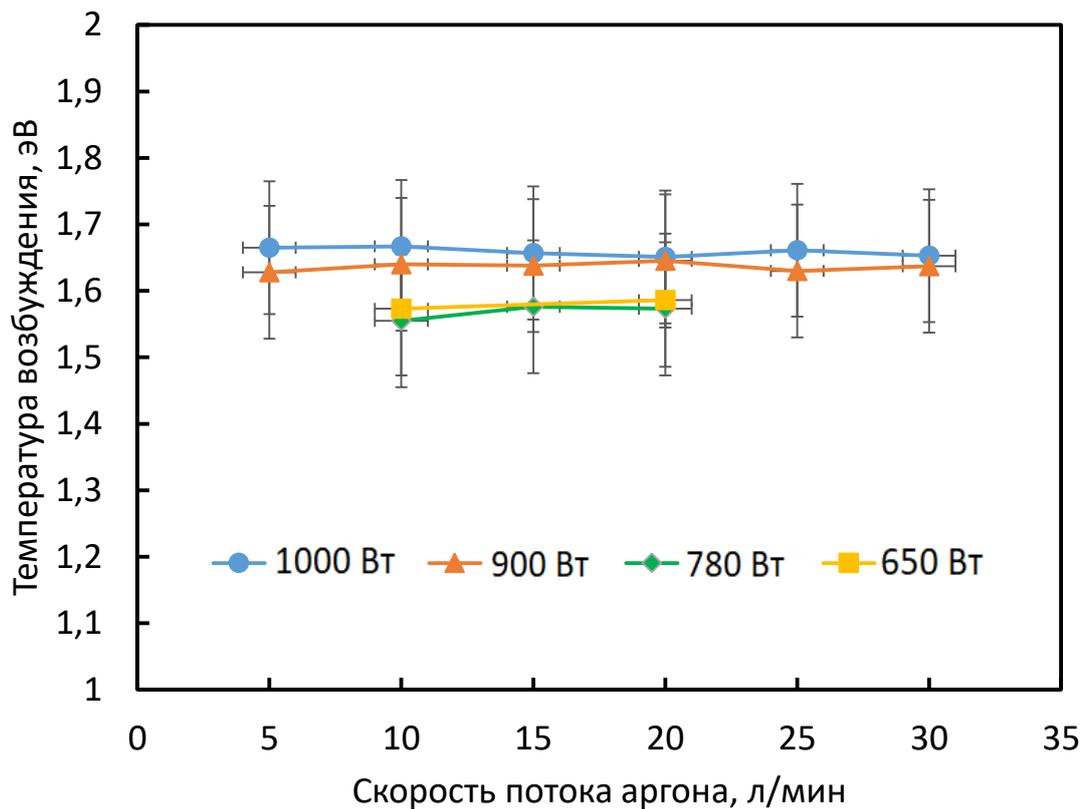


Рисунок 2.9. Зависимость температуры возбуждения от потока аргона при различных мощностях нагрева.

Таким образом, полученная температура возбуждения атомов аргона является оценкой снизу для значения средней энергии электронов в исследуемом типе разряда. Она составила 1.5-1.7 эВ. С ростом вводимой мощности наблюдается небольшое увеличение температуры возбуждения.

Для разряда, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой на порядок меньшей также был продемонстрирован факт неравновесности температурных характеристик. Было получено, что температура возбуждения атомов аргона составляет 0.5 – 0.7 эВ и не меняется в зависимости от параметров поддержания. Такая же схожая динамика электронной температуры была получена и для субтерагерцового плазменного факела. Это говорит о том, что в таких разрядах атмосферного давления, поддерживаемых в квазиоптических пучках миллиметрового излучения в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха при имеющихся плотностях мощности существует энергетический порог для температуры возбуждения нейтралов, а значит и для электронной температуры. Этот порог может определяться неупругими столкновениями электронов с молекулами атмосферных газов. Например, для молекулы азота такой энергетический порог равен энергетическому порогу возбуждения колебаний в основном состоянии, сечение которого начинается с порога 0.3 эВ и имеет максимум на уровне 2-3 эВ. Изменение мощности нагрева приводит к изменению удельного энерговклада в разряд, что в балансных энергетических соотношениях приводит к небольшому смещению средней энергии электронов относительно энергетического порога неупругих столкновений. В данном типе разряда изменение потока аргона может повлиять на степень подмешивания молекулярных газов в объем плазменного факела. Однако оценки энергетического баланса показывают, что процесс неупругих столкновений электронов, например, с азотом, остается доминирующим в таких плазменных параметрах в широком диапазоне значений концентраций азота (от  $10^{-3}$  до 10%). Таким образом, изменение потока аргона не повлияло на значения температуры возбуждения, а значит и температура электронов остается постоянной.

### 2.3.2. Измерение колебательной и вращательной температур молекул

Колебательная температура была оценена по относительной интенсивности электронно – колебательных переходов второй положительной системы азота. Разрешение спектрометра было достаточным для выделения отдельных полос электронно-колебательных переходов молекулы азота. Оценка проводилась в предположении Больцмановского распределения по электронно-колебательным энергетическим состояниям. Для повышения точности проводимых оценок колебательная температура оценивалась независимо по второй и третьей секвенциям данной системы линий. Методика оценки колебательной температуры по второй положительной системе азота широко известна и подробно описана в первой главе данной работы, а также в [50-52].

На рисунке 2.10 представлены результаты измерения колебательной температуры в зависимости от потока аргона для различных значений подаваемой СВЧ мощности. Обработка производилась по двум секвенциям электронно-колебательных переходов второй положительной системы азота, результаты усреднялись. По величине она составила 3000 К. Погрешность была определена по среднеквадратичному отклонению полученного распределения по колебательным состояниям от Больцмановского. В зависимости от величины подаваемой мощности, нельзя выделить зависимости в поведении колебательной температуры. При увеличении потока аргона можно видеть, что колебательная температура уменьшается в пределах 10-15%.

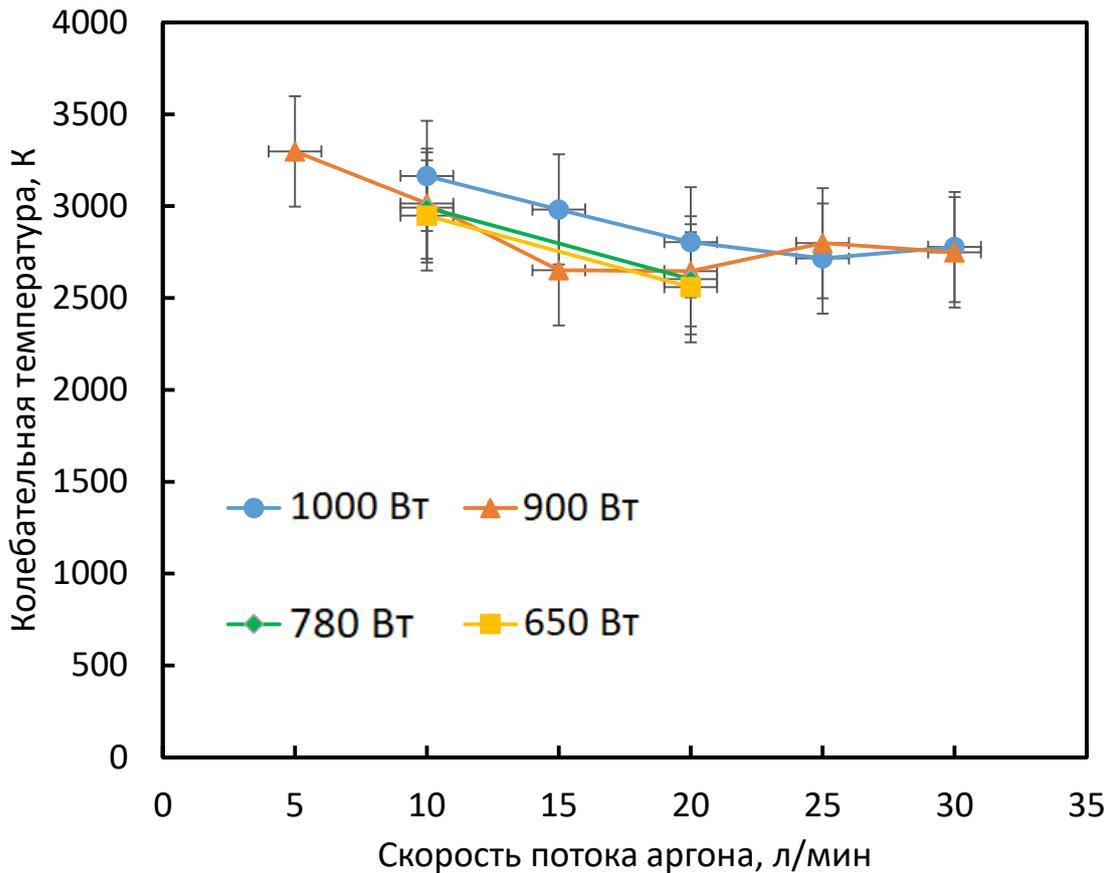


Рисунок 2.10. Зависимость колебательной температуры азота от скорости потока газа при различных мощностях нагрева

Такое уменьшение колебательной температуры при увеличении потока аргона может быть связано с уменьшением содержания азота в объеме плазменного факела, который подмешивается из окружающей атмосферы. Чем меньше молекулярных газов содержится в таком факеле, тем медленнее протекают процессы выравнивания температурных характеристик разряда. Другими словами, уменьшение доли азота в плазменном объеме относительно содержания аргона приводит к снижению частоты неупругих электрон – нейтральных столкновений с низким энергетическим порогом, приводящим к возбуждению колебательно – вращательных состояний. С другой стороны, данный эффект должен привести к увеличению электронной температуры, поскольку процессы уравнивания и рассогласования температурных характеристик в неравновесных разрядах происходят синхронно. Однако, в зависимости температуры возбуждения атомов аргона от его потока не наблюдается изменений, в пределах погрешности эта

температурная характеристика не изменяется. Это может быть объяснено низкой чувствительностью в зависимости температуры возбуждения нейтралов от температуры электронов в допороговом (энергия возбуждения первого уровня аргона порядка 11.5 эВ) диапазоне энергий. Если температура электронов существенно ниже порога возбуждения атомарного нейтрала, то даже при значительном относительном изменении температуры электронов, температура возбуждения может не изменяться. Исходя из вышесказанного, можно сделать косвенный вывод, что при увеличении потока аргона степень неравновесности разряда увеличивается. Такой же результат был получен и для вращательной температуры.

Вращательная температура также была оценена по электронно – колебательно – вращательным переходам второй положительной системы азота. Ширина аппаратной функции спектрометра составляет 0,15 нм, что в 3 раза больше характерного значения полуширины электронно – колебательно – вращательного перехода. Поскольку разрешить тонкую вращательную структуру второй положительной системы молекулы азота было невозможно, оценка вращательной температуры проводилась по канту системы линий. Методика такой оценки заключается в подборе значения вращательной температуры, соответствующей наилучшему согласованию полученного распределения по колебательно-вращательным состояниям с Больцмановским. Подробнее использованный способ оценок описан в [50, 51].

На рисунке 2.11 представлена полученная зависимость вращательной температуры от потока аргона при различных мощностях нагрева. По величине она составляет 2000 К и меняется в пределах 500 К. Поведение полученных зависимостей аналогично поведению колебательной температуры. В зависимости от мощности нагрева можно наблюдать слабое увеличение температуры на фоне погрешности. С увеличением потока аргона в 6 раз можно видеть уменьшение вращательной температуры на 1000 К.

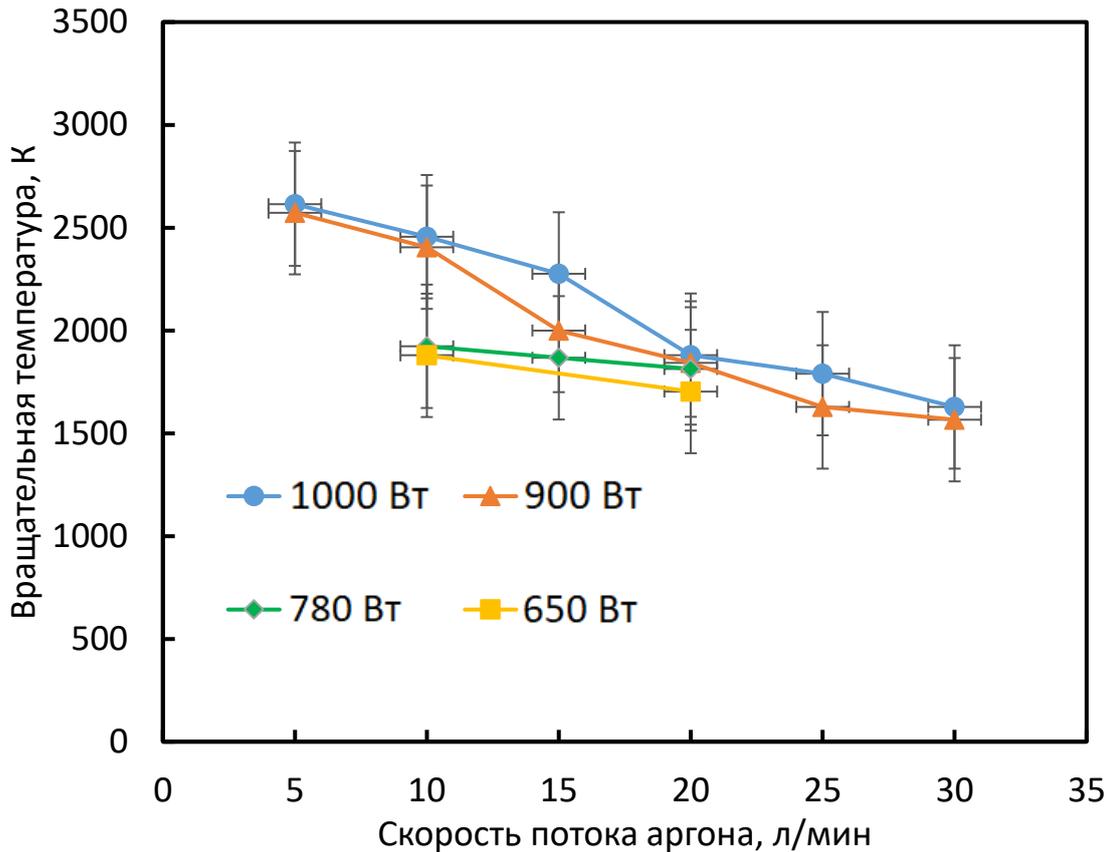


Рисунок 2.11. Зависимость вращательной температуры азота от скорости потока газа при различных мощностях нагрева.

Ввиду высокой скорости процессов энергообмена между вращательной и поступательной степенями свободы молекул, вращательная температура примерно равна поступательной [50]. По крайней мере, получаемые значения вращательной температурой являются оценкой сверху для температуры газа. Поэтому, как и в главе 1, при дальнейшем обсуждении неравновесности данного типа разряда, полученные значения вращательной температуры будут приняты равными поступательной.

Таким образом, температура возбуждения атомов аргона в 8-11 раз превышает оцененную поступательную температуру. Это подтверждает факт неравновесности данного типа разрядов атмосферного давления, поддерживаемых мощным субтерагерцовым излучением.

### 2.3.3. Оценка электронной плотности по уширению линий водорода серии Бальмера

Методика оценки электронной плотности в плазме по уширению эмиссионных линий основана на эффекте Штарка в Хольцмарковском поле ионов. Для водородоподобных атомов величина уширения эмиссионных линий напрямую связана плотностью ионов плазмы [82-86]. В случае однократно ионизованной плазмы, плотность ионов примерно равна плотности электронов. То есть, зная величину уширения линии, обусловленную эффектом Штарка, можно получить оценку для электронной плотности в плазме. Такая оценка дает надежные результаты при плотности плазмы от  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> [82].

Существенное ограничение на применение данной методики может вносить ширина аппаратной функции спектрометра. В нашем случае она равна 0.15 нм, что меньше ширины измеряемых линий серии Бальмера. Несмотря на это, отдельной задачей является процедура выделения истинного контура линии из измеренной на фоне аппаратной функции. Это будет обсуждаться ниже.

В уширение эмиссионных линий могут вносить вклад и иные механизмы. В зависимости от внешних условий разряда, величина этих вкладов может сильно меняться. В частности, наибольший вклад могут вносить доплеровский и ван-дер-ваальсовский механизмы уширения. Опираясь на проведенные выше оценки поступательной температуры, можно показать, что для данного типа разряда эти механизмы уширения вносят вклад, не превышающий 5%. Например, при температуре газа 2500 К, доплеровский механизм дает уширение линии  $H_{\alpha}$  с 0.08 до 0.08002 нм, а ван-дер-вальсовский до 0.08012 нм. Данные эффекты в дальнейшем учитываться не будут. Подробно методика таких оценок описана в [82-84].

Для измерения электронной плотности по штарковскому уширению линий водорода в плазмообразующий газ (аргон) было добавлено 3 объемных процента водорода. На горение разряда такая добавка никаким образом не повлияла. Однако в эмиссионном спектре разряда стали наблюдаться линии водорода серии Бальмера. Интенсивность этих линий по сравнению с уровнем шума была

достаточной для проведения анализа их уширения. В данной работе был проведен анализ излучения всего плазменного факела, что позволяет найти средние значения параметров всего объема плазмы. Поэтому необходимо было убедиться, что добавленный водород в плазмообразующий газ равномерно распределяется и равномерно возбуждается во всем объеме плазмы. Для этого был использован специальный оптический фильтр с узкой полосой пропускания от 650 до 660 нм. Данный диапазон включает в себя излучение линии  $H_{\alpha}$  водорода серии Бальмера с длиной волны 656.3 нм. При этом, в области полосы пропускания такого оптического фильтра других эмиссионных линий нет. На рисунке 2.12 представлены две фотографии разряда на камеру со скоростным электронным затвором Nanogate 24. Правая фотография сделана через такой  $H_{\alpha}$  фильтр, левая - без фильтра. Можно видеть, что свечение возбужденных атомов водорода распределено равномерно по объему факела. Значит анализ линий водорода с дальнейшим подсчетом электронной плотности характеризует параметры плазмы всего разряда.

Для лучшего разрешения эмиссионных линий водорода, время экспозиции было установлено 500 мс. Спектры снимались для тех же режимов горения разряда, что и при измерении электронной температуры. По снятым эмиссионным спектрам факела было получено, что характерная полуширина линии  $H_{\alpha}$  находится в пределах 0,18-0,2 нм, ширина линии  $H_{\beta}$  0,46-0,49 нм. Контур измеренных линий является сверткой истинного контура линии, который имеет Лоренцевскую форму, и некоторого Гауссова профиля, который обусловлен аппаратной функцией спектрометра [85, 86].

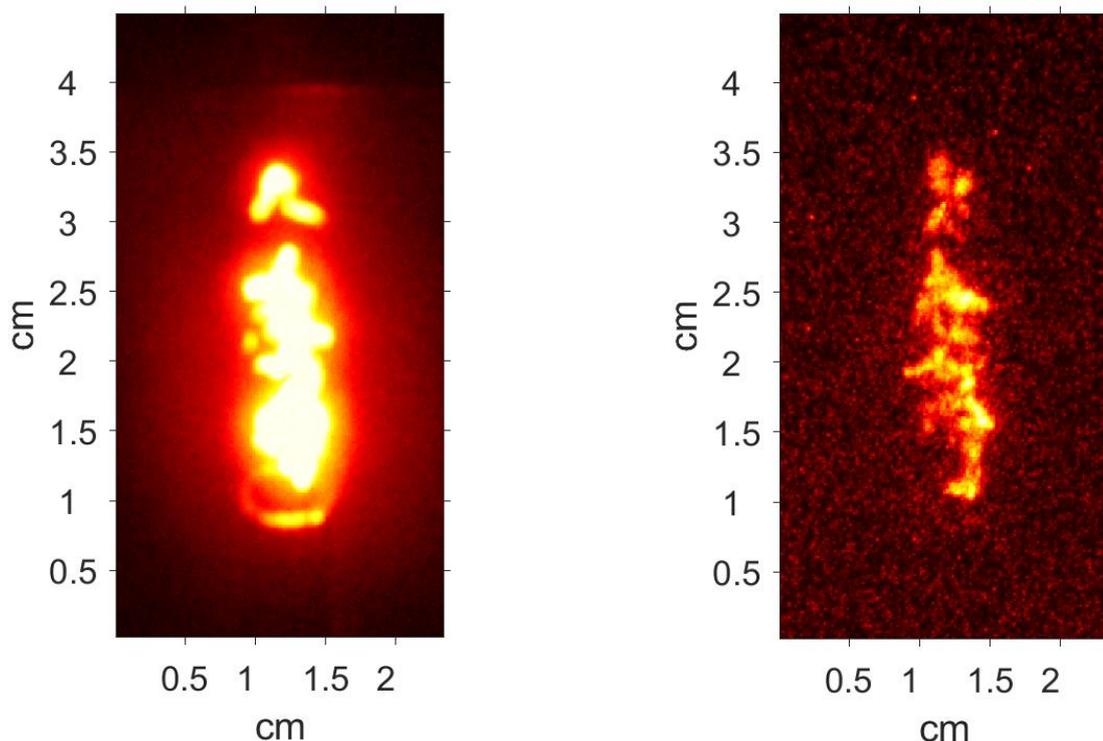


Рисунок 2.12. Скоростная фотография плазменного факела. Правое фото – через оптический  $H\alpha$  фильтр, левое фото без фильтра. Мощность 1000 Вт, поток аргона 20 л/мин, время экспозиции 10000 нс.

Поэтому измеренный профиль описывается функцией Войта – сверткой Лоренцевской и Гауссовой функций. Для восстановления истинного контура линии необходимо произвести операцию обратной свертки измеренного сигнала с аппаратной функцией спектрометра [82]. В литературе описан ряд аппроксимационных формул, позволяющих пересчитать полуширину истинного профиля линии по полуширине измеренной линии и полуширине аппаратной функции спектрометра. Применение таких формул позволяет существенно упростить процедуру деконволюции контуров и с хорошей точностью пересчитать полуширину истинного сигнала. Пользуясь аппроксимационными формулами из работы [85] для линий водорода  $H\alpha$  и  $H\beta$ , в данной работе были проведены расчеты истинных значений полуширин линий. Получилось, что полуширина линии  $H\alpha$  меняется в пределах 0,05-0,08 нм, полуширина линии  $H\beta$  0,39-0,42 нм.

Далее были проведены оценки электронной плотности в плазменном факеле. Для этого также были использованы формулы из работ [85, 86]. На рисунке 2.13 представлены полученные значения электронной плотности в плазменном факеле от мощности при различных потоках газа. Отдельно представлены зависимости для оценок по линиям  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ . По рисунку можно видеть, что концентрация электронов не изменяется с ростом мощности и потока газа в пределах погрешности. Данный факт соответствует утверждению, сделанному для объяснения неизменности электронной температуры.

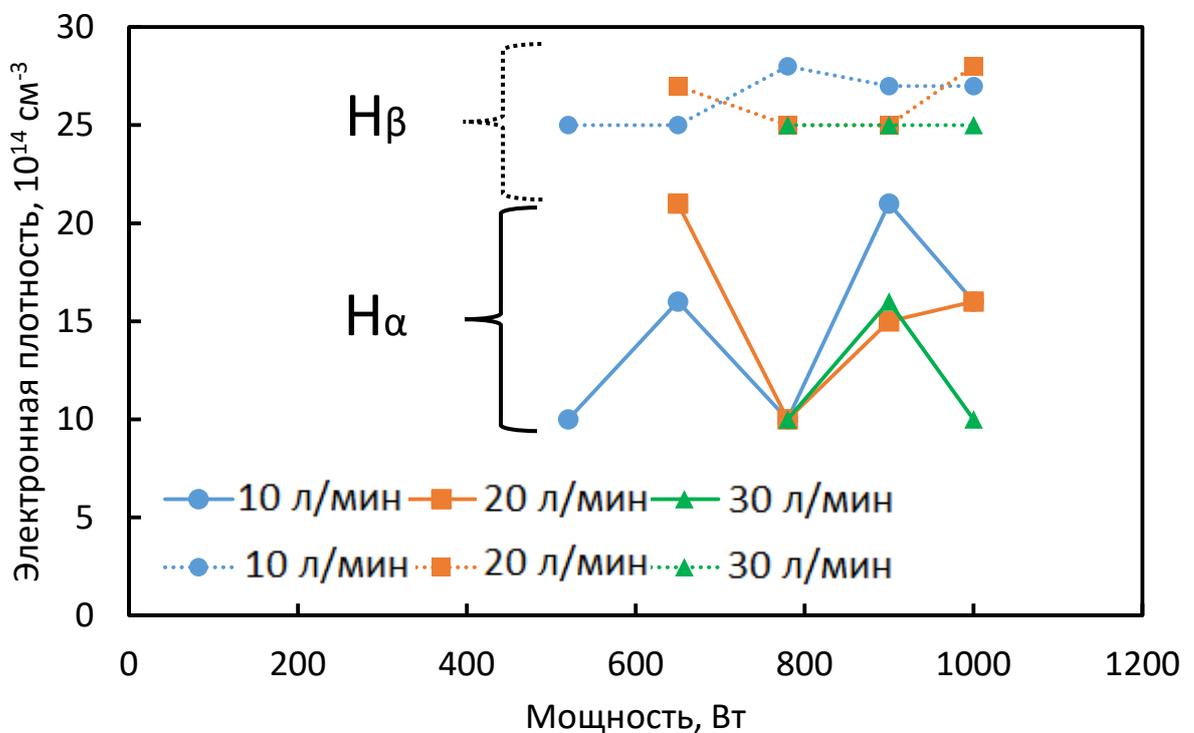


Рисунок 2.13. Зависимость электронной плотности от мощности при различных потоках плазмообразующего газа. Результаты приведены для оценок по линиям  $H_\alpha$  (сплошные линии) и  $H_\beta$  (пунктирные линии).

Для оценок по линиям  $H_\alpha$  было получено, что среднее значение электронной плотности составляет  $1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Для оценок по линиям  $H_\beta$  среднее значение электронной плотности составило  $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Такое отличие оценок электронной плотности может быть связано с неточностью в определении полуширины истинного контура линии  $H_\alpha$ , поскольку ее измеренное уширение близко к

значению полуширины аппаратной функции спектрометра. Поэтому определенные значения плотности по линии  $H_{\alpha}$  находятся на границе применимости данной методики. В данном диапазоне электронных концентраций, более надежными можно считать измерения по  $H_{\beta}$  [85]. Характерные измеренные значения полуширины линии  $H_{\beta}$  существенно превышают полуширину аппаратной функции спектрометра. Таким образом, можно сказать, что значение электронной плотности в исследуемом плазменном факеле составляет  $(2 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Без учета столкновений, критическая электронная плотность, соответствующая нагреву с частотой 263 ГГц, равна  $0.86 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Если учесть частоту электрон-нейтральных столкновений, соответствующую плотности газа с температурой 2000 К, то критическая электронная плотность будет составлять  $0.88 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Измеренная по штарковскому уширению электронная плотность равна  $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Превышение средней электронной плотности критического значения для частоты греющего поля в плазменном факеле характерно для микроволновых разрядов высокого давления с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью [16-19, 25-35]. Не исключается возможность наличия в плазменном факеле филаментарных структур, плотность плазмы в которых превышает на несколько порядков критическое значение.

В итоге, было проведено исследование параметров плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения с частотой 263 ГГц. Было показано, что структура плазменного факела является нестационарной, на временах порядка 20 нс представляет из себя островковую структуру. Описано тело плазменного факела, примыкающее к срезу трубки газового напуска. Описан плазменный ореол, окуражающий тело факела. Методами оптической спектроскопии было проведено измерение температурных характеристик плазменного факела. Было показано, что температура возбуждения атомов аргона составляет 1,5 – 1,7 эВ, что в 8 – 11 раз больше температуры газа. Это говорит о существенной неравновесности данного типа разряда, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения.

Электронная плотность, измеренная по штарковскому уширению линий водорода серии Бальмера, находятся на уровне  $(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что почти в 2 раза больше критической плотности для частоты 263 ГГц.

В сравнении с плазменным факелом, поддерживаемым в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц, значения температурных характеристик увеличились, что в первую очередь связано с увеличением энерговклада в разряда (с  $0.2 \text{ Дж/см}^3$  для 24 ГГц до  $3 \text{ Дж/см}^3$ ). Стоит отметить, что температура возбуждения атомов аргона при этом увеличилась практически в 3 раза, что важно с точки зрения практических приложений. Поступательная температура увеличилась менее чем в 2 раза. Электронная плотность увеличилась в 200 раз и соответствует критической плотности для частоты греющего поля.

Основные результаты главы опубликованы в работах [41, 68, 81].

### **Глава 3. Плазмохимические приложения разрядов атмосферного давления, поддерживаемых в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения**

В данной главе приведены результаты экспериментов по разложению высокостабильных летучих соединений в разряде атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц.

В главах 1 и 2 было показано, что разряды атмосферного давления, поддерживаемые в потоке аргона в квазиоптических пучках миллиметрового излучения, могут иметь существенно неравновесные температурные характеристики. При этом газ окружающей факел атмосферы подмешивается в плазменный объем, что позволяет организовать процесс локализованного взаимодействия сырьевых газов (ранее - воздух) с неравновесным аргоновым факелом. Такой новый подход в организации плазмохимических процессов атмосферного давления может быть эффективнее ныне используемых, где реагирующие компоненты перемешиваются с плазмообразующими газами и вводятся в высокотемпературную зону плазмы. Нагрев плазмы в квазиоптических пучках миллиметрового излучения повышенной частоты (в сравнении с 2.45 ГГц) позволяет локализовать область разряда, что с одной стороны повышает удельный энерговыход, а с другой стороны организует область закалки продуктов реакций. Дополнительным преимуществом разрядов данного типа является возможность масштабирования их производительности, что достигается за счет использования мощных и надежных промышленных источников миллиметрового излучения – гиротронов [13, 14, 67-71].

С целью подтверждения эффективности данного типа разряда в задачах разложения стабильных молекулярных соединений, была проведена серия экспериментов по конверсии углекислого газа в плазменном факеле, поддерживаемом в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц [40]. Актуальность задачи утилизации углекислого газа сегодня обусловлена динамикой содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере. Процесс разложения

диоксида углерода до монооксида может стать звеном в цепочке замкнутого цикла использования CO в промышленных приложениях [59-67]. Полученные в данной работе результаты конверсии диоксида углерода в монооксид являются многообещающими и находятся на уровне современных мировых рекордов в этой области. На основании проведенных экспериментов по изучению параметров плазменного факела, поддерживаемого в квазиоптических пучках миллиметрового излучения, обсуждается эффективность разложения летучих галогенидов.

### **3.1. Обзор современных способов разложения углекислого газа в разрядах атмосферного давления**

Актуальность задачи разложения CO<sub>2</sub> до монооксида углерода обусловлена динамикой содержания этого парникового газа в атмосфере, которое за последние 50 лет (1967 – 2017 г.) увеличилось на 20% и продолжает расти в ускоряющемся темпе. Такое динамичное увеличение содержания CO<sub>2</sub> в атмосфере в ближайшие десятилетия может привести к изменению климата с повышением глобальной температуры [20].

Одним из путей решения проблемы утилизации углекислого газа является организация замкнутого цикла использования CO<sub>2</sub> в технологических процессах [59-67]. Нарбатываемый углекислый газ можно раскладывать до монооксида углерода, который используется для получения синтез-газа – важного сырья химической промышленности, который может быть использован в производстве дизельного топлива, метанола, а также в металлургии [87-89]. В настоящее время активно развиваются плазмохимические методы разложения углекислого газа [59-67, 87-89]. Электроэнергия, затрачиваемая на проведение процессов разложения углекислого газа, предполагается, берется из возобновляемых источников или от атомных станций.

Сравнительной характеристикой эффективности разложения CO<sub>2</sub> являются степень конверсии и энергоэффективность [20]. Конверсия характеризует отношение числа разложенных молекул CO<sub>2</sub> к их исходному количеству и выражается формулой:

$$CO_2 Conversion(\%) = \left[ 1 - \frac{molesCO_2, PlasmaON}{molesCO_2, PlasmaOFF} \right] \times 100\% \quad (3.1)$$

Также важным параметром является удельный энергозатрат, который характеризует величину энергии, затрачиваемой на разложение одной молекулы (SEI – specific energy input), который выражается формулой:

$$SEI \left( \frac{eV}{molec} \right) = \frac{P_{input}(W) \cdot 60(sec/min)}{F_{CO_2} \left( \frac{l}{min} \right)} \cdot 2.54 \cdot 10^{-4} (eV \cdot l / (J \cdot molec)) \quad (3.2)$$

где  $P_{input}$  – величина мощности, вводимой в камеру для поддержания разряда,  $F_{CO_2}$  – поток углекислого газа в литрах в минуту.

По значению SEI можно оценить энергоэффективность, которая характеризует долю энергии от вводимой, затрачиваемую на разложение  $CO_2$ :

$$Efficiency(\%) = CO_2 Conversion(\%) \times \frac{\Delta H (eV / molec.)}{SEI (eV / molec.)} \quad (3.3)$$

где  $\Delta H$  – удельное значение изменения энтальпии реакции диссоциации углекислого газа (при температуре 300 К,  $\Delta H = 2.93$  eV/molec.).

В разрядах низкого давления, где энергия электронов может быть близка к порогу развала молекулы  $CO_2$  ( $CO_2 + 6.3$  эВ  $\rightarrow$  CO + O), можно достичь степени разложения вплоть до 80% [12]. Основным минусом разрядов низкого давления является их низкая производительность. С учетом требований на объемы переработки  $CO_2$ , это накладывает существенные ограничения на их практическое применение.

В разрядах атмосферного давления, которые в большинстве имеют равновесные или близкие к равновесным температурные характеристики, основным канал диссоциации  $CO_2$  реализуется через колебательно-возбужденные состояния. Последовательный «подъем по колебательной лестнице» позволяет существенно снизить энергетический порог диссоциации, что делает этот канал доминирующим в равновесном состоянии [60-63]. Наличие равновесного распределения по энергетическим состояниям не позволяет достичь сравнительно высоких значений конверсии и эффективного энергозатрата в этот канал реакции [1-3]. При атмосферном давлении кроме равновесных разрядов также для разложения

углекислого газа используются искровые, коронные, наносекундные импульсные разряды.

Наибольшую популярность в решении задачи разложения  $\text{CO}_2$  получили барьерные, дуговые и микроволновые разряды [20, 59-67, 87-89]. В диэлектрических барьерных разрядах атмосферного давления электронная температура по порядку величины может быть близка к энергетическому порогу диссоциации углекислого газа (энергия активации реакции диссоциации  $\text{CO}_2$  6.3 эВ), что позволяет достичь высоких значений конверсии. В работах [65-67] было достигнуто значение конверсии углекислого газа на уровне 40% при энергоэффективности 10%. При высокой электронной температуре увеличивается скорость обратных реакций, что в итоге снижает фактическую энергоэффективность таких процессов. Полученные низкие значения энергоэффективности в барьерных разрядах атмосферного давления накладывают существенные ограничения на их применение в задаче промышленной утилизации углекислого газа. В дуговых разрядах наоборот, при сравнительно высокой энергоэффективности (30-40%), коэффициент конверсии углекислого газа не превышает 10% [88]. При этом, величина энергоэффективности ограничивается расчетным пределом для термической плазмы (для поступательной температуры 5000 К расчетный предел конверсии составляет 8.2%).

Микроволновая плазма остается одним из многообещающих способов разложения углекислого газа при атмосферном давлении [59-67]. В работе [59] для поддержания микроволнового разряда в смеси аргон/углекислый газ был использован магнетрон (2 кВт, 2.45 ГГц). В одном из режимов поддержания разряда удалось достигнуть значений конверсии углекислого газа на уровне 10% при энергоэффективности 20%. В другом режиме при энергоэффективности 5%, величина конверсии составила 50%.

Основной проблемой разрядов атмосферного давления является термализация нейтралов из-за высокой скорости  $V - T$  релаксаций. С одной стороны, данный канал приводит к уменьшению энергоэффективности, поскольку значительная доля энергии затрачивается на нагрев газа. При этом в равновесной

плазме существуют фундаментальные пределы на степень конверсии углекислого газа. С другой стороны, из-за высокой скорости процессов  $V - V$  и  $V - T$  обмена, снижается степень неравновесности колебательного возбуждения молекул и константа скорости диссоциации. Увеличивается роль обратных реакций (рекомбинации) продуктов плазмохимической реакции, что также вносит существенные ограничения на достигаемые значения конверсии  $CO_2$ . Для уменьшения роли  $V - T$  релаксаций, ведущих к уравниванию плазменных температурных характеристик, в разрядах атмосферного давления создаются области закалки продуктов плазмохимической реакции. Для этого плазменный поток расширяют и охлаждают. В работе [66] для закалки продуктов плазмохимических реакций использовали водоохлаждаемые металлические стержни, что позволило увеличить степень конверсии с 30 до 36%, энергоэффективность с 12 до 14%.

Для поддержания микроволновых разрядов широкое распространение получили магнетроны, что обусловлено их сравнительно низкой стоимостью. Обычно такие источники генерируют СВЧ излучение с частотами 2.4 и 0.9 ГГц [59-67]. Основная проблема источников сантиметрового излучения связана с низким удельным энергокладом в разряд. Из-за сравнительно малой частоты излучения, микроволновую мощность удается локализовать в области, размер которой сравним с длиной волны (12.5 см для 2.4 ГГц и 32.7 см для 0.9 ГГц). Увеличение мощности нагрева в таких источниках приводит к термализации плазмы и уравниванию температурных характеристик. Одним из способов локализации вводимой мощности в разряд является нагрев плазмы на поверхностной волне. В работе [90] представлены результаты измерения температурных характеристик аргонового факела атмосферного давления, поддерживаемого на поверхностной волне излучения магнетрона с частотой 2.4 ГГц. Был продемонстрирован факт неравновесности температурных характеристик плазмы, плотность которой на четыре порядка превышала критическое значение электронной плотности для частоты греющего поля. Однако такой способ ввода микроволновой мощности в плазму имеет ряд недостатков. В

первую очередь, это низкое значение коэффициента трансформации волноводной моды микроволнового излучения в поверхностную волну (на практике, менее 20%). Во-вторых, существенным недостатком является способ организации разряда: размер плазмы должен быть много меньше длины волны греющего поля. В работе [91] диаметр плазменного факела составлял 1 – 2 мм при длине волны греющего поля 12.5 см. Это накладывает дополнительные ограничения на производительность таких систем.

В данной работе рассматривается способ локализации СВЧ мощности за счет нагрева плазмы миллиметровым излучением с меньшей длиной волны, по сравнению с магнетронами. Такие исследования стали возможны благодаря разработке новых и надежных источников сантиметрового и миллиметрового излучения – гиротронов. Повысить плотность СВЧ мощности, вводимой в плазму, можно за счет использования квазиоптической системы фокусировки излучения. Нагрев плазмы атмосферного давления в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения позволяет не только повысить удельный энерговыход, но и локализовать плазменный объем в пространстве, что важно при проведении плазмохимических процессов [1-3].

### **3.2. Плазменный факел атмосферного давления, поддерживаемый в сфокусированных квазиоптических пучках миллиметрового излучения, локализованный электродинамической структурой**

В данном разделе приведены результаты экспериментального исследования параметров плазменного факела атмосферного давления, локализованного электродинамической структурой, поддерживаемого излучением гиротрона с частотой 24 ГГц [40]. Основным недостатком свободно локализованного разряда, описанного в главе 1, являлось малое значение мощности, поглощенной разрядом. Это связано с тем, что поперечный размер плазменного факела (4 мм) был меньше диаметра пучка в области его перетяжки (12 мм). В этом режиме факел поглощал около 10% падающей мощности, что примерно соответствует отношению площади факела в поперечном сечении к площади поперечного сечения пучка в области

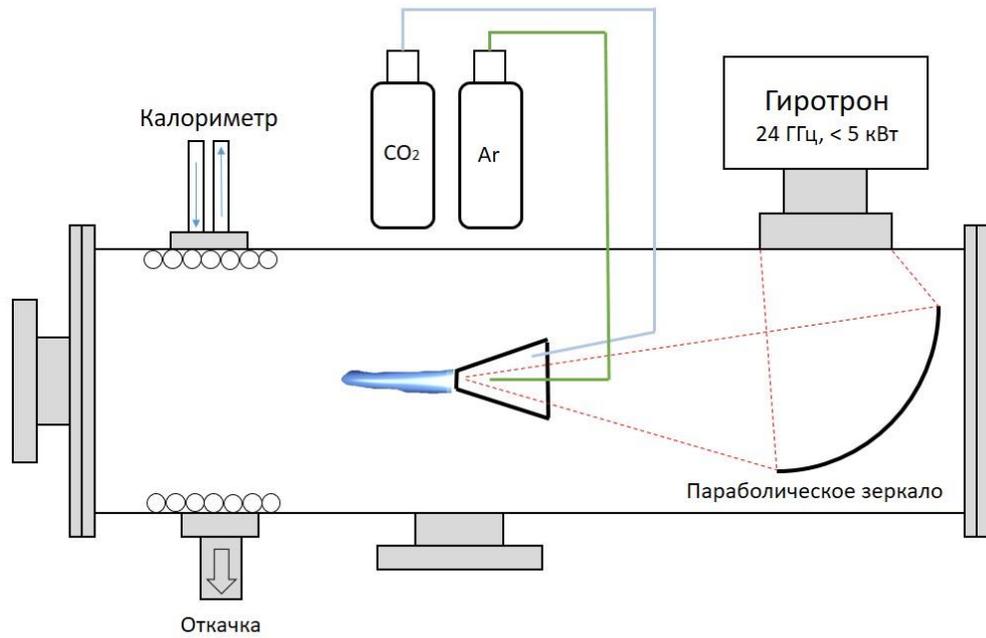
перетяжки. То есть большая часть мощности пучка проходила мимо разряда. Таким образом, максимальный энерговклад в разряд не превышал 500 Вт (10% от максимальной выходной мощности гиротрона), что соответствует удельному энерговкладу 3 Дж/см<sup>3</sup>.

Для свободно локализованного разряда атмосферного давления, поддерживаемого в квазиоптическом пучке субтерагерцового излучения гиротрона с частотой 263 ГГц, такой проблемы не было. Площадь поперечного сечения пучка в области его перетяжки почти в два раза меньше площади поперечного сечения плазменного факела. В таком случае неэффективность в нагреве плазмы могла быть связана только с отражением падающей волны от плазменного слоя. Удельный энерговклад в таком разряде без учета отражения составлял 6.5 Дж/см<sup>3</sup> при максимальной выходной мощности излучения 1.1 кВт.

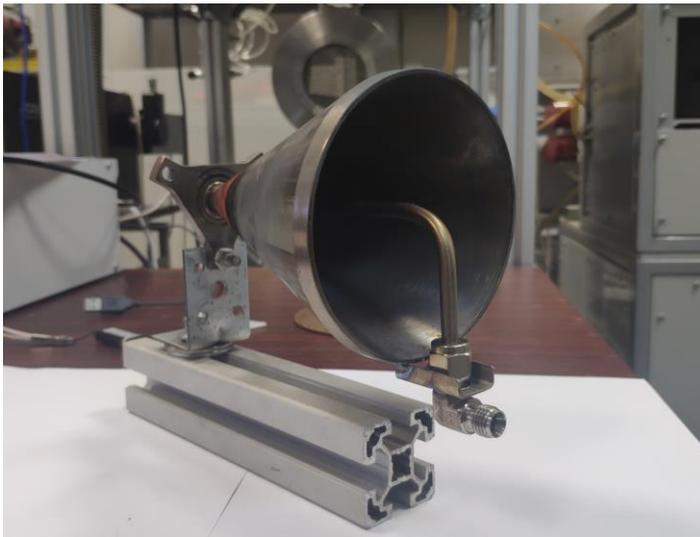
В задачах плазмохимического разложения высокостабильных молекул, величина удельного энерговклада, реализуемая в том или ином типе разряда, является одной из важнейших характеристик, напрямую влияющих на производительность и эффективность процессов [1-3]. С целью решения проблемы неэффективности использования СВЧ мощности для поддержания свободно локализованного разряда атмосферного давления с частотой излучения 24 ГГц, была использована локализирующая электродинамическая структура. Она представляет собой металлическую структуру конической формы, открытую с обоих концов. Такой металлический усеченный конус размещался соосно с газоразрядной камерой, в области перетяжки пучка, широким торцом навстречу падающему СВЧ излучению (см. рисунок 3.1). Разряд инициировался в потоке газа внутри конуса и затем выносился из узкого торца. Применение такой локализирующей электродинамической структуры позволило локализовать газовые потоки в области перетяжки пучка СВЧ излучения, увеличить время пребывания газа в области разряда и повысить удельный энерговклад до 60% от вводимой в газоразрядную камеру мощности. Метод определения поглощенной разрядом мощности описан в главе 1. Также использование металлического конуса позволило повысить плотность мощности и величину напряженности

электрического поля в перетяжке пучка в сравнении со схемой организации свободно локализованного разряда. Ниже представлены результаты экспериментального исследования такого плазменного факела.

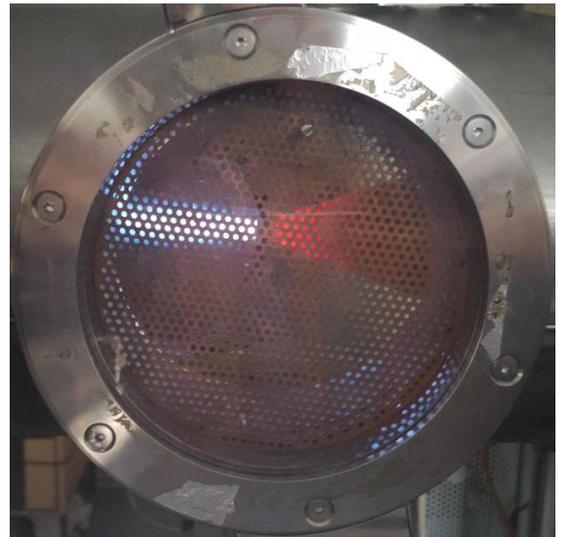
Для проведения экспериментов по поддержанию плазменного факела атмосферного давления, локализованного электродинамической структурой, была использована установка, описанная в главе 1. Аналогично, миллиметровое излучение гиротрона с частотой 24 ГГц, вводилось в газоразрядную камеру и фокусировалось с помощью параболического зеркала. На рисунке 3.1(а) представлена схема экспериментальной установки. Отличие от экспериментальной установки, использованной в экспериментах по поддержанию плазменного факела, заключается в наличии локализирующей электродинамической структуры в области перетяжки пучка. На рисунке 3.1(б) представлена фотография использованной металлической электродинамической структуры. Она имеет форму усеченного конуса, открытого с обоих торцов. Высота конуса составляет 140 мм, диаметр малого торца 8 мм, большого 100 мм. К большому торцу конуса крепилась трубка газового напуска из нержавеющей стали, диаметром 6 мм, по которой подавался аргон. Она загибалась соосно с конусом. Срез трубки находился на расстоянии 0.5 – 3 см от малого торца. Это расстояние было подобрано экспериментально. Дополнительно внутрь конуса вводилась под углом еще одна трубка дополнительного газового напуска, по которой осуществлялась подача углекислого газа (рисунок 3.1(а)). С помощью специального юстировочного узла конус крепился к камере. Экспериментально подбирались такое положение электродинамической структуры относительно стенок камеры, чтобы ось симметрии конуса совпадала с осью симметрии пучка. При этом, миллиметровое излучение частично выходило из малого торца конуса. Точная подстройка положения заключалась в подборе положения электродинамической структуры, при котором через малое сечение выходит максимум мощности при отсутствии плазмы.



(а)



(б)



(в)

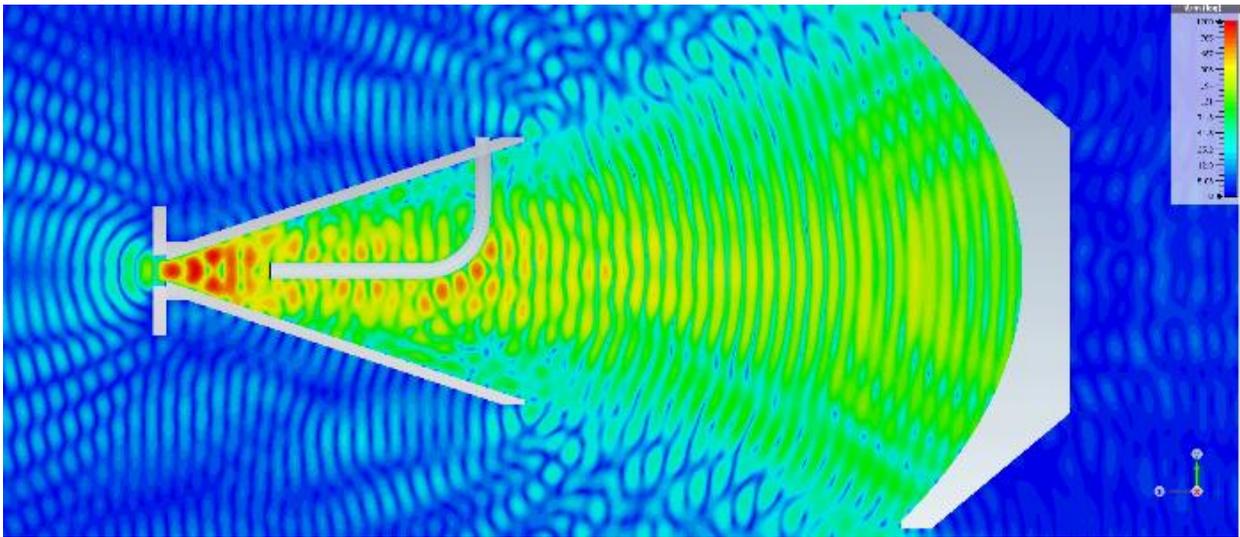
Рисунок 3.1. (а) Схема экспериментальной установки; (б) Коническая электродинамическая структура; (в) плазменный факел атмосферного давления, локализованный конической электродинамической структурой.

Оптимальное положение среза трубки газового напуска относительно малого торца конуса составило 25 мм. Сам конус располагается относительно оси пучка таким образом, что его перетяжка находится в области между срезом трубки и малым торцом (расстояние от центра зеркала до малого торца конуса 335 мм). На

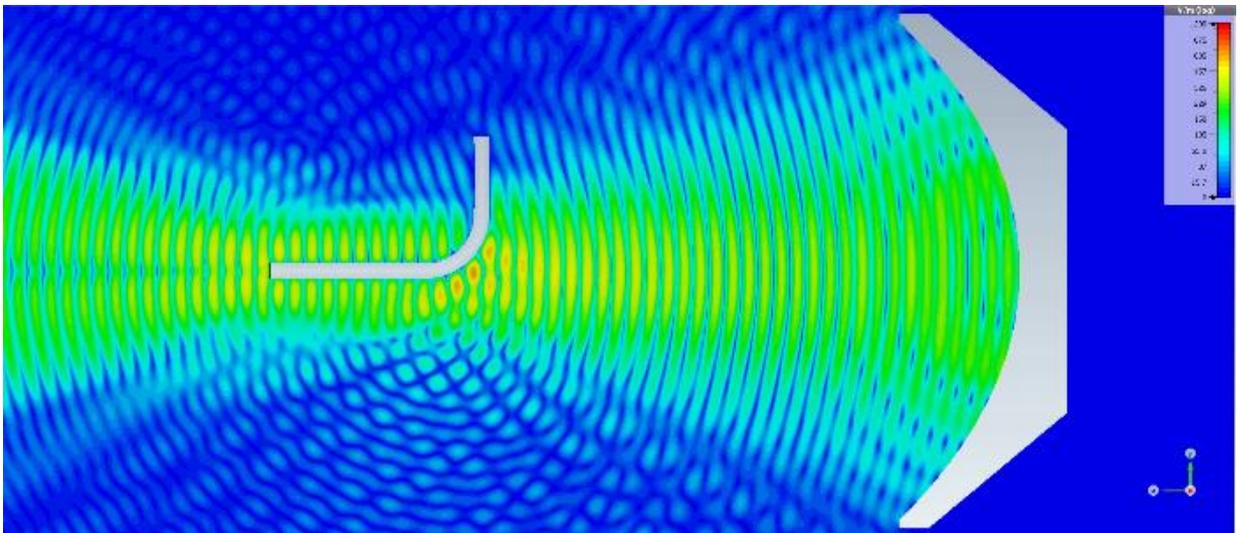
рисунке 3.2 представлены результаты расчета распределения электрического поля в области перетяжки пучка с локализирующей электродинамической структурой (а) и без нее (б). Положения конуса и трубки газового напуска на рисунке 3.2(а) оптимальные. Можно видеть, что наличие локализирующей электродинамической структуры позволило локализовать квазиоптический пучок в области перетяжки и дополнительно его «сжать». Максимальная пиковая плотность мощности при этом увеличилась на 20% и составляет 6 кВт/см<sup>2</sup>, что соответствует среднеквадратичному значению электрического поля 2.3 кВ/см.

При точной юстировке положения конуса относительно оси пучка, плазменный факел самостоятельно загорается в потоке аргона при мощности нагрева 2 кВт. Разряд инициируется в пространстве между срезом трубки газового напуска и малым торцом конуса и выносится через последний потоком плазмообразующих газов: аргона и углекислого газа. Выносимая из конуса плазма представляет собой вытянутый факел, длиной от 3 до 20 см и толщиной от 1 до 2 см. Размеры факела меняются в зависимости от мощности нагрева и расхода плазмообразующих газов. Увеличение этих параметров приводит к увеличению обоих геометрических размеров факела. Разряд, локализованный электродинамической структурой, удавалось поддерживать при мощности нагрева 1,2 – 5 кВт, в потоке аргона 10 – 50 л/мин, и потоке углекислого газа 5 – 30 л/мин.

При проведении экспериментов по разложению углекислого газа газоразрядная камера откачивалась с помощью форвакуумного насоса до давления остаточной атмосферы 10<sup>-2</sup> торр. Затем газоразрядная камера наполнялась смесью аргона и углекислого до атмосферного давления. При этом чистота атмосферы камеры достигалась за счет непрерывной продувки плазмообразующей газовой смеси.



(a)



(б)

Рисунок 3.2. Пространственное распределение электрического поля в области перетяжки пучка миллиметрового излучения (а) с локализирующей электродинамической структурой; (б) без локализирующей электродинамической структуры.

В проведенной серии экспериментов были апробированы две схемы ввода плазмообразующей смеси в локализирующую электродинамическую структуру. Сначала аргон и углекислый газ смешивались и вводились в конус по одной центральной трубке. Затем был использован отдельный ввод газовых компонент: аргон по центральной трубке, углекислый газ вводился под углом (рисунок 3.1а). Применение описанной выше локализирующей электродинамической структуры

позволило увеличить долю мощности, поглощенной разрядом до 60%, что в 6 раз больше в сравнении с характерными значениями мощности, поглощаемой свободно локализованным разрядом.

### **3.3. Измерение температурных характеристик плазменного факела атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированных квазиоптических пучках миллиметрового излучения, локализованного электродинамической структурой**

В данном разделе приведены результаты измерения температурных характеристик плазменного факела атмосферного давления, локализованного электродинамической структурой. Оценка температурных характеристик производилась по эмиссионным спектрам плазменного факела. Излучение плазмы принималось через окно с торца газоразрядной камеры (рисунок 3.1а). С помощью линзовой системы эмиссионное излучение факела расфокусировали. Анализ спектров производился монохроматором схемы Черни – Тернера MS5204i (SOL Instruments). Его характеристики подробно описаны в главах 1 и 2. Чувствительность CCD матрицы спектрометра была откалибрована в использованном оптическом тракте по спектру чернотельного излучения калибровочной лампы. На рисунке 3.3 представлен типичный эмиссионный спектр аргонового плазменного факела, поддерживаемого во окружающей атмосфере углекислого газа. Для наилучшей демонстрации набора и структуры эмиссионных линий, спектр условно разделен на две области:

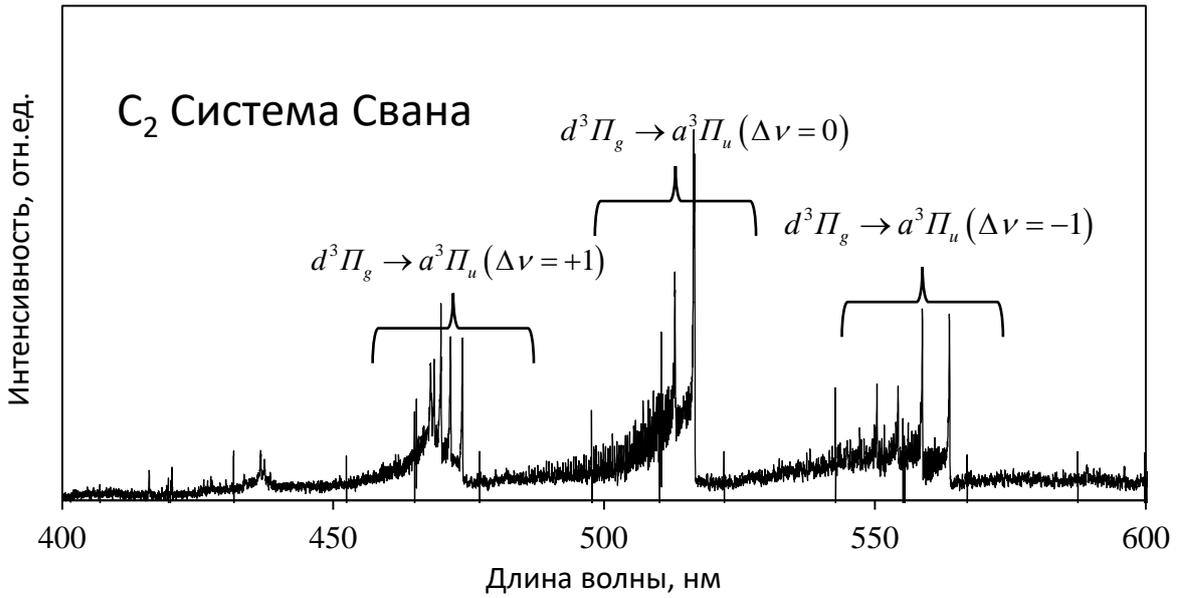
- Коротковолновая область (рисунок 3.3а, 400 – 600 нм). В этой области наблюдаются эмиссионные линии аргона, углерода, монооксида углерода и колебательно – вращательные переходы молекулы  $C_2$  (система Свана).
- Длинноволновая область (рисунок 3.3б, 600 – 900 нм). Наблюдаются эмиссионные линии аргона и кислорода.

Поскольку интенсивность эмиссионных переходов в длинноволновой области существенно превышает интенсивность линий в синей области, для каждого режима поддержания разряда эти диапазоны снимались с различным

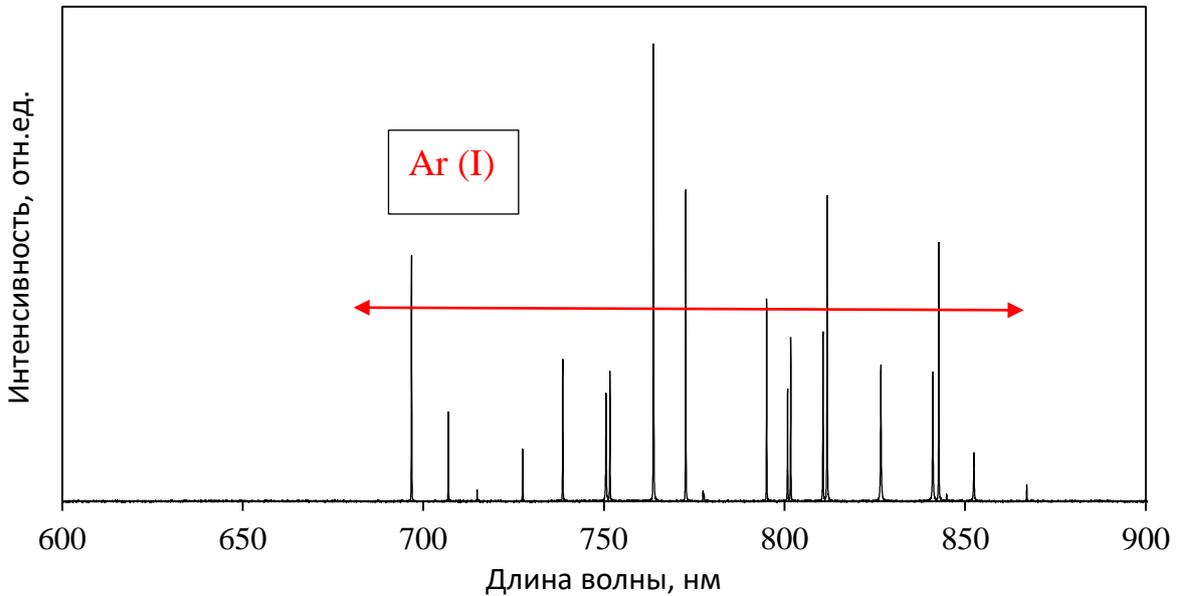
временем выдержки: длинноволновая – 20 мс, коротковолновая – 500 мс. Полученные диапазоны сшивались. Подробно прописывалась колебательно – вращательная структура линий  $C_2$  системы Свана для последующего анализа колебательной и вращательной температур.

По эмиссионным линиям аргона была проведена оценка температуры возбуждения атомов аргона. Подробно используемая методика оценки и границы применимости такого способа описаны в главе 1. Для оценок также были использованы эмиссионные линии аргона из коротковолновой и длинноволновой областей спектра [36, 37, 41].

Температурные характеристики разряда были получены для большого количества режимов поддержания разряда (мощность нагрева 1,2 – 5 кВт, поток аргона 20 – 50 л/мин, поток углекислого газа 5 – 30 л/мин). Также для каждого режима были получены значения конверсии углекислого газа в монооксид углерода, что будет описано ниже. Оказалось, что оптимальное соотношение объемов компонент газовой смеси аргон – углекислый газ равно 5:1 при стандартных условиях. Этот режим соответствует стабильному горению разряда при больших мощностях нагрева и наибольшему значению конверсии углекислого газа. Поэтому результаты измерения температурных характеристик разряда приведены только для этого режима. Температурные характеристики для других режимов поддержания имеют схожую динамику и диапазоны изменений. Поэтому выводы, сделанные относительно режима, где соотношение аргон – углекислый газ равно 5:1, имеют место и для других стабильных режимов.



(а)



(б)

Рисунок 3.3. Типичный эмиссионный спектр аргонового плазменного факела в окружающей атмосфере углекислого газа. Мощность нагрева 3 кВт, поток аргона 30 л/мин, поток CO<sub>2</sub> 10 л/мин. (а) Коротковолновая область 400-600 нм ; (б) длинноволновая область 600 – 900 нм.

На рисунке 3.4 представлена зависимость температуры возбуждения атомов аргона от введенной мощности нагрева. Результаты представлены для соотношения компонент газовой смеси аргон – углекислый газ 5:1 при суммарных

значениях потоков 30, 40, 50 л/мин. Представленные результаты соответствуют усредненным значениям температуры возбуждения атомов аргона по плазменному объему. Погрешность измерений была определена по среднеквадратичному отклонению прямой на больцмановском графике распределения относительной интенсивности переходов от энергии верхнего уровня. Температура возбуждения в таком плазменном факеле на 30% превышает значения, полученные для свободно локализованного разряда (глава 1, рисунок 1.12). Это может быть связано с увеличением удельного энерговклада в разряд. Для свободно локализованного разряда характерное значение поглощенной мощности составляло 10% от вводимой. Это соответствует энерговкладу на уровне  $0.2 - 2$  Дж/см<sup>3</sup>. В факеле, локализованном электродинамической структурой, поглощается примерно 60% вводимой мощности, что соответствует энерговкладу  $0.8 - 6$  Дж/см<sup>3</sup>. Однако, ранее было показано, что увеличение удельного энерговклада (как минимум, в диапазоне  $0.2 - 2$  Дж/см<sup>3</sup>) не приводило к увеличению температуры возбуждения атомов аргона. Такое поведение было обусловлено закритичностью электронной плотности для частоты греющего поля и наличием механизма ограничения роста электронной температуры за счет неупругих столкновений с молекулярными газами окружающей атмосферы.

Для разряда, локализованного электродинамической структурой, температура возбуждения атомов аргона не изменяется в диапазоне мощностей нагрева от 2 до 4 кВт. Можно предположить, что такое ограничение роста температуры возбуждения также связано с неупругими столкновениями электронов с молекулярными газами окружающей атмосферы. Порог возбуждения колебательно – вращательного состояния молекулы CO<sub>2</sub> (доминирующая компонента молекулярных газов в разряде) находится на уровне 0.8 эВ, а максимум сечения возбуждения достигается на уровне 2 эВ [53].

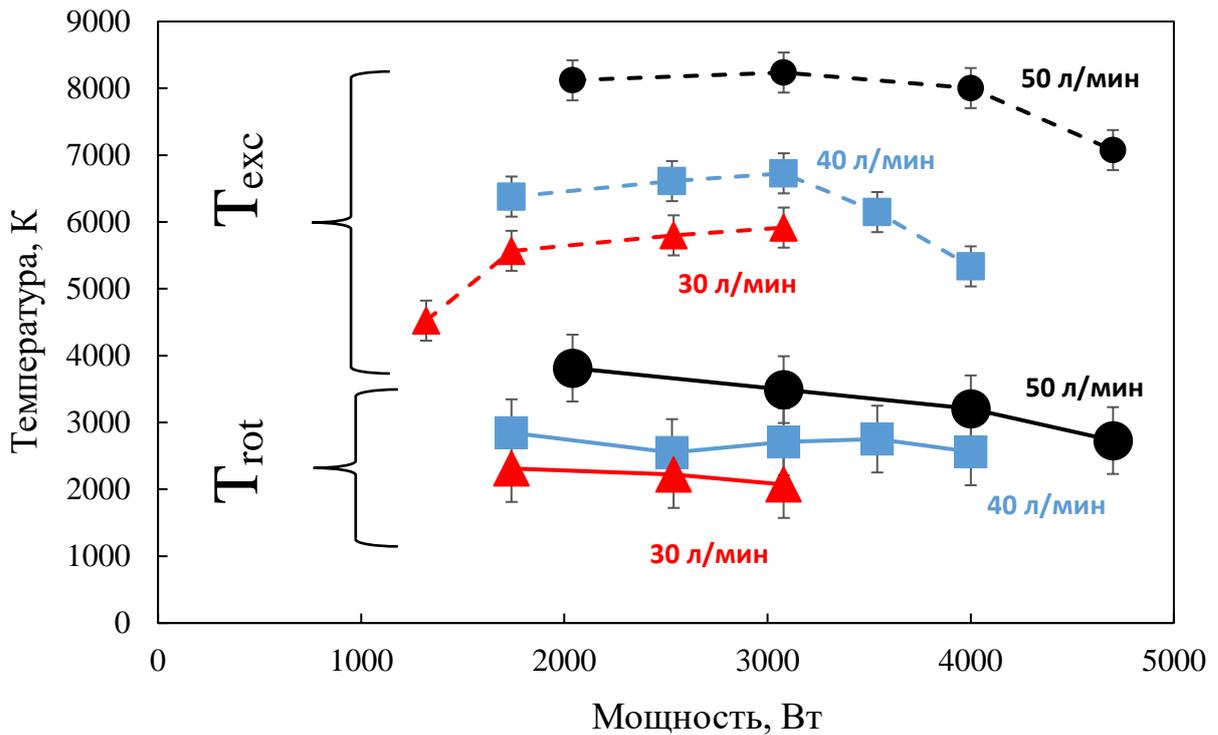


Рисунок 3.4. Зависимости температуры возбуждения атомов аргона и вращательной температуры молекулы  $CO_2$  в зависимости от вводимой мощности. Соотношение  $Ar : CO_2 = 5:1$ .

Ввиду высокой частоты электрон – нейтральных столкновений, доминирующим каналом стока энергии электронов является возбуждение колебательно – вращательных уровней молекулярных газов [64-67]. Это ограничивает характерное значение электронной температуры (а значит, и температуры возбуждения атомов аргона) на уровне порога сечения возбуждения молекулярных газов. Поскольку для возбуждения молекулы  $CO_2$  этот порог выше порога возбуждения колебательных состояний молекулы азота, то и температура возбуждения атомов аргона может быть выше.

На рисунке 3.4 можно видеть, что с увеличением суммарного потока плазмообразующего газа, температура возбуждения аргона увеличивается. Такая динамика наблюдалась и при других соотношениях компонент газовой смеси и характерна для больших значений потоков больше 30 л/мин. При суммарном потоке меньше 30 л/мин, полученная ранее зависимость не наблюдается, и температура возбуждения не изменяется в пределах погрешности измерений.

Зависимость температуры возбуждения атомов аргона от потока может быть связана с эффектом увеличения степени неравновесности разряда за счет увеличения скорости истечения газа. Известен ряд работ, где описываются атмосферные разряды малой мощности в инертных газах, обладающие неравновесными температурными характеристиками [42, 44, 91]. Их отличительной особенностью является высокая скорость истечения через зону нагрева плазмообразующей смеси. В таких разрядах возбужденный инертный газ за время пребывания в плазменном объеме может не успеть передать свою энергию в нагрев молекулярных газов, что приводит к повышению степени неравновесности. Однако характерное время пребывания частицы газа в плазменном объеме по порядку величины равно 10 мс, что много больше характерного времени между столкновениями при имеющихся параметрах разряда атмосферного давления. Также наблюдается резкая зависимость температуры возбуждения атомов аргона от суммарного значения потока плазмообразующей смеси. Поэтому данный эффект обусловлен изменением в динамике истечения плазмы из металлического конуса с увеличением потока. Действительно, увеличение скорости истечения газа (от 10 до 70 м/с) приводит к изменению времени пребывания плазмы внутри конуса, где происходит основной энерговклад в разряд и процесс смешения с подаваемым сбоку углекислым газом. Изменение в газодинамике факела, выдуваемого из локализирующей электродинамической системы, может скачкообразным образом влиять на параметры разряда, что и наблюдается в полученных зависимостях. Для мощности нагрева, больше 4 кВт, имеет место уменьшение температуры возбуждения, что связано с процессами термализации разряда при высокой мощности нагрева. Это подтверждается тем фактом, что пороговое значение мощности, при котором начинается снижение температуры возбуждения, увеличивается с увеличением суммарного потока газа.

Вращательная температура газа была измерена по колебательно – вращательной структуре линий молекулы  $C_2$  (система Свана). Для этого была использована программа NMT [87-91]. Суть оценки вращательной температуры заключается в аппроксимации измеренного спектра вращательной структуры

молекулы  $C_2$  модельным. Одним из параметров аппроксимации является вращательная температура. Подбираются такие параметры модели, при которых спектры совпадают наилучшим образом. Значение вращательной температуры при этом подбирается с шагом 150 К, что и является пределом погрешности при таком способе оценки. На рисунке 3.5 представлен пример такой аппроксимации измеренного спектра вращательной структуры молекулы  $C_2$  модельным. Оценка производилась по третьей секвенции колебательно – вращательных переходов молекулы  $C_2$  в диапазоне 511 – 518 нм [87-91]. На рисунке 3.4 представлены результаты измерения вращательной температуры для различных потоков плазмообразующей смеси в соотношении  $Ar:CO_2 = 5:1$ . По значениям, она изменяется в пределах от 2000 до 3800 К. Можно видеть, что с увеличением мощности нагрева вращательная температура уменьшается. С одной стороны, это противоречит утверждению выравнивания температурных характеристик разряда с ростом мощности нагрева: при уравнивании температурных характеристик, имеет место одновременное сближение температуры газа (увеличение) и температуры электронов (уменьшение). Однако, как было показано выше, начало термализации разряда имеет место только при большой мощности. В процессе нагрева разряда не учитываются увеличение геометрических размеров факела и изменения в процессе истечения факела из локализирующей электродинамической структуры. Уменьшение вращательной температуры с увеличением мощности нагрева как раз может быть связано с изменением в газодинамике. Также можно видеть, что с увеличением суммарного потока плазмообразующей смеси, вращательная температура увеличивается. Если бы в данном разряде имел место процесс термализации температурных характеристик, то температура газа должна была уменьшаться с ростом потока газа.

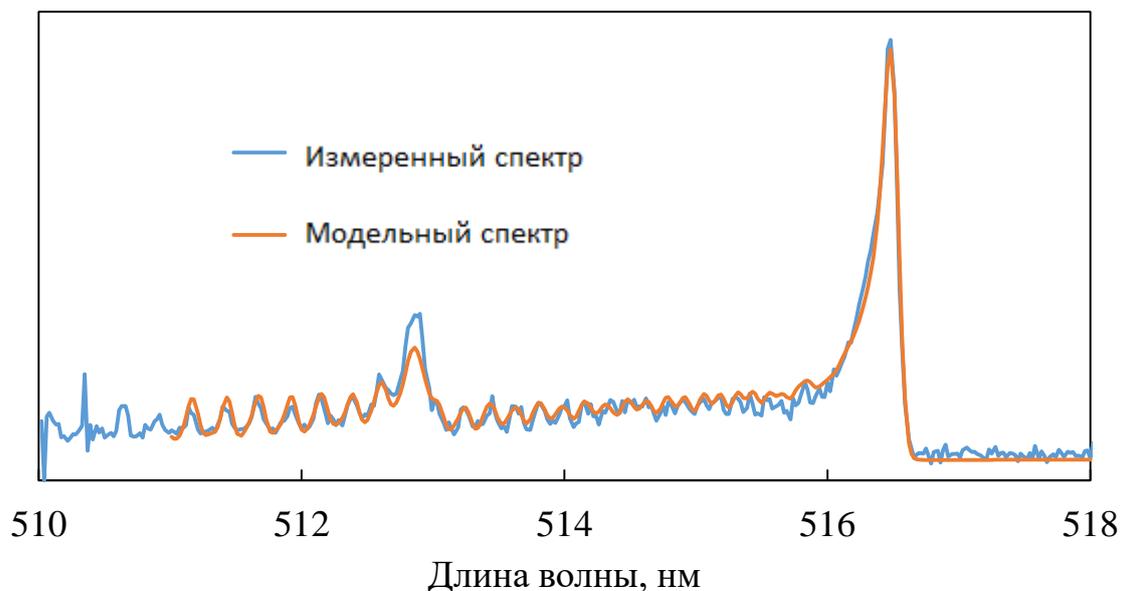


Рисунок 3.5. Пример аппроксимации измеренного спектра вращательной структуры молекулы  $C_2$  модельным.

Таким образом, в данном типе разряда динамика температурных характеристик определяется в большей мере процессами газодинамического распространения плазменного факела из металлического конуса. Баланс между размером плазмы внутри конуса и временем ее нахождения там определяет основные плазменные параметры разряда. Динамика разряда внутри электродинамической структуры влияет на процесс подмешивания углекислого газа в выдуваемую плазму, что также может влиять на температурные характеристики.

Стоит отметить, что в сравнении с плазменным факелом, описанным в главе 1, вращательная температура разряда примерно в два раза больше. Это может быть связано с повышенным удельным энерговкладом и иной динамикой в процессах смешения газовых компонент.

На рисунке 3.4 можно видеть, что полученные значения температуры возбуждения атомов аргона как минимум в 2 раза превышает соответствующие значения вращательной температуры. Поскольку температура возбуждения атомов аргона является оценкой снизу для температуры электронов, а вращательная

температура – оценкой сверху для температуры газа, то факт существенной неравновесности разряда данного типа, локализованного электродинамической структурой, надежно показан.

В разрядах атмосферного давления основной канал диссоциации  $\text{CO}_2$  реализуется через колебательно-возбужденные состояния. Последовательный «подъем по колебательной лестнице» позволяет существенно снизить энергетический порог диссоциации, что делает этот канал доминирующим в равновесном состоянии [12, 53]. Поэтому важно исследовать процессы возбуждения колебательных и электронно – колебательных состояний молекулярных газов. Была проанализирована система полос молекулы  $\text{C}_2$ , соответствующая электронно-колебательному переходу  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  (система Свана). Для анализа были отобраны переходы по классу интенсивности не ниже 6. Методика определения колебательной температуры по относительным интенсивностям электронно-колебательных переходов молекулы  $\text{C}_2$  не отличается от метода оценки колебательной температуры по линиям азота, который описан в главе 1 [46-49]. Также для определения колебательной температуры для каждого режима поддержания разряда был построен Больцмановский график зависимости нормированной интенсивности линий электронно – колебательного перехода молекулы  $\text{C}_2$  от энергии верхнего уровня. Список использованных линий электронно – колебательных переходов и соответствующих им констант представлен ниже в таблице 3.1. На рисунке 3.6 представлен типичный больцмановский график распределения молекул  $\text{C}_2$  по колебательному возбуждению. В случае равновесного распределения по колебательному возбуждению, такое распределение должно иметь вид прямой. Однако было получено (см. рисунок 3.6), что такое распределение имеет «загиб», начиная с 4 ого колебательного уровня. Для пятого колебательного уровня такой загиб уходил еще выше. Увидеть распределение более высоких колебательных уровней не удалось.

Таблица 3.1. Список использованных линий электронно – колебательных переходов молекулы  $C_2$  системы Свана.

$\nu' \rightarrow \nu''$	0-0	1-1	2-1	3-2	4-3
Энергия верхнего уровня $G$ , $cm^{-1}$	1016.7	3011.1	4951.9	6826	8607.2
Длина волны перехода $\lambda$ , нм	516.52	512.93	471.52	469.76	468.48
Фактор Франка – Кондона $q$	0.721	0.337	0.37	0.43	0.45

Это означает наличие неравновесного распределения заселения колебательных уровней по энергиям. Колебательная температура, соответствующая аппроксимации такого распределения прямой, превышает температуру возбуждения атомов аргона и составляет 2-3 эВ, что, конечно, не имеет смысла. На рисунке 3.6 можно видеть, что распределение первых трех колебательных уровней хорошо ложится на прямую. Значение колебательной температуры, описывающей распределение по этим первым трем уровням, по значениям близко к вращательной температуре и составляет 3000 – 5000 К для различных режимов поддержания разряда. Однако, зная про неравновесное распределение высокоэнергичных уровней молекул  $C_2$  по колебательным степеням свободы, данная температура первых трех уровней может быть использована как оценка снизу для средней энергии, содержащейся в колебаниях. Такое распределение молекул  $C_2$  по колебательным уровням означает, что в разряде данного типа существует инверсный механизм заселения верхних колебательных уровней прямым электронным ударом. Частота таких процессов по порядку величины близка к частоте электрон – нейтральных столкновений ( $10^8 \text{ c}^{-1}$ ) и превышает скорость уравнивания колебательного возбуждения, оцененную для имеющихся условий ( $10^6 \text{ c}^{-1}$ ) [53]. Для такого инверсного возбуждения верхних колебательных уровней прямым электронным ударом, энергия последних должна быть близка к энергетическому порогу возбуждения таких состояний 3-4 эВ. Такая

косвенная оценка электронной температуры не противоречит полученным значениям температуры возбуждения атомов аргона, которая близка к 1 эВ.

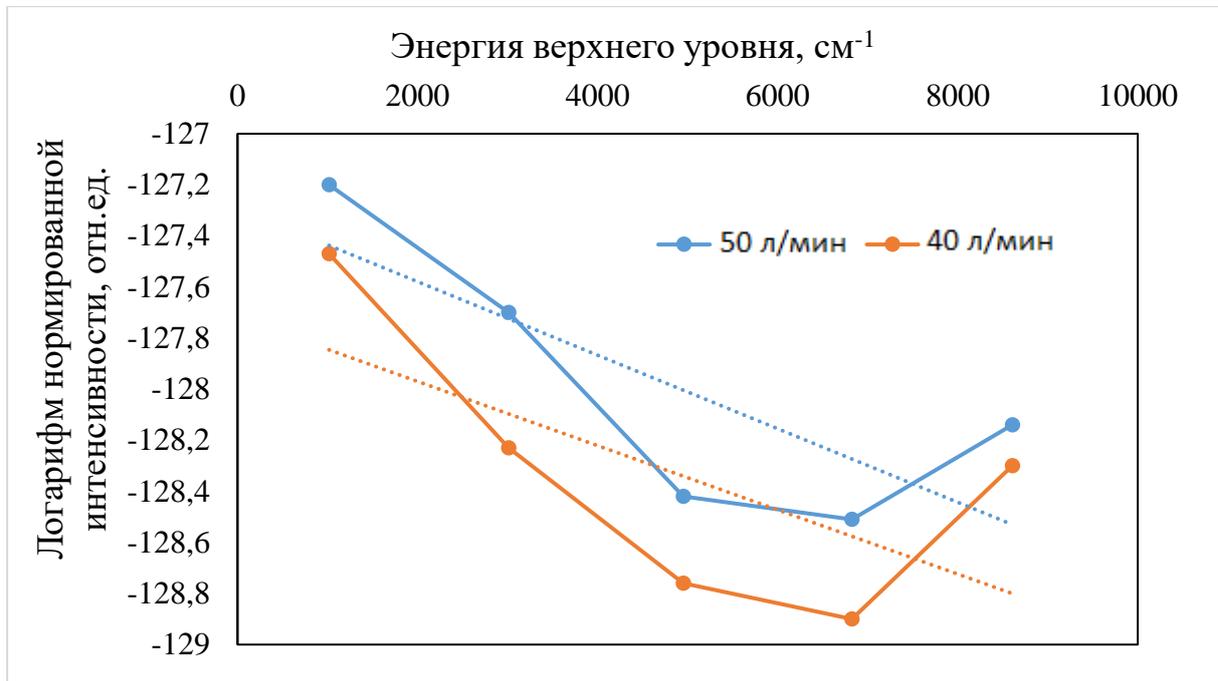


Рисунок 3.6. Характерные Больцмановские графики распределения молекул C<sub>2</sub> по колебательному возбуждению.

Для плазменного факела, описанного в главе 1, такого неравновесного распределения по колебательным уровням азота, подмешиваемого в плазменный объем из окружающей атмосферы, не наблюдалось. Для такого разряда температура электронов была оценена с помощью зондовой диагностики на уровне 1 – 1.2 эВ. При этом, температура возбуждения атомов аргона составляла 0.5 – 0.6 эВ. В работе [43] было показано, что связь между температурой возбуждения атомов и температурой электронов может быть сильно нелинейной. Поэтому, в локализованном СВЧ разряде, температуре возбуждения аргона 0.6 – 0.8 эВ вполне может соответствовать электронная температура на уровне 2 – 3 эВ.

### **3.4. Эксперименты по разложению углекислого газа в плазменном факеле атмосферного давления, поддерживаемого в сфокусированных квазиоптических пучках миллиметрового излучения, локализованного электродинамической структурой**

В данном разделе представлены результаты экспериментов по разложению углекислого газа в плазменном факеле, локализованном электродинамической структурой, поддерживаемый в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц [40]. При оценке эффективности разложения углекислого газа до монооксида углерода были определены такие параметры, как степень конверсии (3.1) и энергоэффективность (3.3). Для этого необходимо было провести компонентный анализ газовой атмосферы в камере. Отбор пробы производился в области откачки камеры (рисунок 3.1) и осуществлялся двумя независимыми методами: с помощью квадрупольного масс-спектрометра и газоанализатора с оптическими и электрохимическими сенсорами [40]. Отбор пробы для масс – спектрометрического анализа осуществлялся с помощью калиброванного натекателя. В анализируемой атмосфере за натекателем с помощью насоса поддерживалось давление  $8 \cdot 10^{-5}$  торр. Использованный квадрупольный масс – спектрометр (QGA 200F) записывал компонентные спектры, пики которых были откалиброваны на потоке аргона. Газовый анализатор Test-1 (Bonar) имел три сенсора, откалиброванных на абсолютные значения потоков кислорода ( $O_2$ ), монооксида углерода (CO) и углекислого газа ( $CO_2$ ). Газовая проба, отбираемая для анализа встроенным насосом, продувалась через сенсоры со скоростью 0.5 л/мин при атмосферном давлении. Абсолютная точность электрохимического сенсора кислорода составляет 0.2%, точность инфракрасных сенсоров монооксида и диоксида углерода 0.1% и 0.9% соответственно. Данные с квадрупольного масс – спектрометра и газоанализатора находились в хорошем соответствии.

Степень конверсии можно было определить двумя способами [20]: по остаточному содержанию  $CO_2$  относительно исходного (то есть, без плазмы), формула (3.1) и по содержанию CO относительно исходного содержания  $CO_2$  по следующей формуле:

$$K_{CO}(\%) = \frac{F_{Ar} + F_{CO_2}}{F_{CO_2}} \cdot \frac{\delta_{CO}}{1 - \delta_{CO}} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

где  $F_{Ar}$  – поток аргона,  $\delta_{CO}$  – концентрация монооксида углерода.

На рисунке 3.7 представлен график зависимости коэффициента конверсии углекислого газа в зависимости от мощности нагрева, определенного тремя способами: по  $CO_2$  с помощью квадрупольного масс – спектрометра, по  $CO_2$  с помощью газоанализатора, по  $CO$  с помощью газоанализатора.

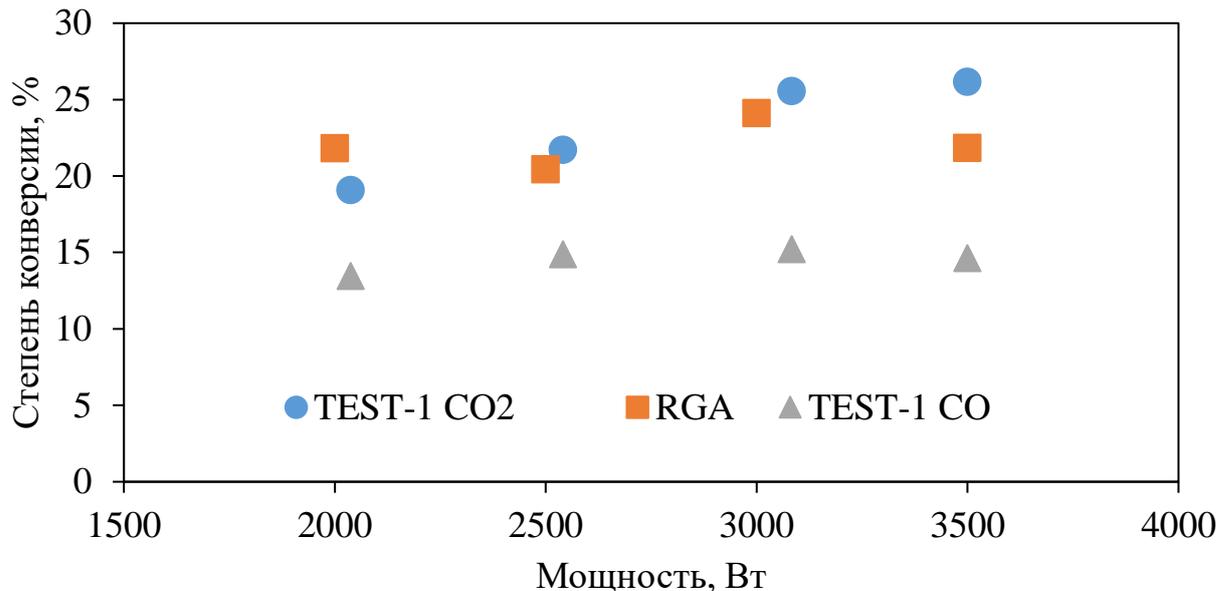


Рисунок 3.7. График зависимости коэффициента конверсии углекислого газа в зависимости от мощности нагрева, определенного тремя способами: по  $CO_2$  с помощью квадрупольного масс – спектрометра, по  $CO_2$  с помощью газоанализатора, по  $CO$  с помощью газоанализатора.

Можно видеть, что данные по  $CO_2$  с квадрупольного масс – спектрометра и газоанализатора находятся в хорошем соответствии, отличие в измерениях наблюдается только при большой мощности нагрева. Значения степени конверсии по концентрации  $CO$  на 5 – 10% меньше соответствующих значений конверсии, полученных по содержанию  $CO_2$ . Это связано с тем, что образующийся в плазме монооксид углерода может диссоциировать в присутствии железа. В подтверждение этому предположению стоит отметить, что после экспериментов поверхность металлического конуса покрыта мелкими частицами углерода. Поэтому значения конверсии, определенные по концентрации  $CO$  меньше. В

дальнейшем степень конверсии измерялась по значениям содержания  $\text{CO}_2$ , получаемым с помощью газоанализатора.

Была проведена серия экспериментов по поддержанию плазменного факела, локализованного электродинамической структурой, в потоке углекислого газа. В этом режиме аргон не добавлялся, откаченная до субатмосферного давления камера, полностью заполнялась углекислым газом.  $\text{CO}_2$  подавался по центральной трубке, расположенной внутри конуса (рисунок 3.1). Разряд удавалось инициировать при мощности нагрева 2 кВт и потоке газа, превышающем 15 л/мин. При увеличении мощности разряд горел нестабильно, «пытаясь сорваться» навстречу падающему пучку миллиметрового излучения. Для стабилизации плазменного факела при большей мощности нагрева приходилось увеличивать расход плазмообразующего газа. В таблице 3.2 представлены значения конверсии и энергоэффективности, полученные для такого безаргонового режима поддержания разряда. Можно видеть общую тенденцию, что с увеличением мощности нагрева при фиксированном потоке  $\text{CO}_2$ , степень конверсии увеличивается, а энергоэффективность уменьшается. Это объясняется повышением температуры газа при увеличении мощности нагрева. Чем выше температура углекислого газа – тем больше процент развалившихся молекул и ниже доля мощности, затрачиваемая на диссоциацию. В данном режиме спектрометрические измерения не проводились, однако оценить температуру газа можно по удельной энтальпии нагрева газа, зная удельный энергозатрат. Удельная энтальпия нагрева в этом режиме изменяется в пределах 3.4 – 6 Дж/см<sup>3</sup>, что соответствует поступательной температуре  $\text{CO}_2$  в разряде 3400 – 3800 К. Результаты таких оценок хорошо согласуются с характерными значениями вращательной температуры, полученными для плазменного факела, поддерживаемого в потоке смеси аргона и углекислого газа (рисунок 3.4).

Таблица 3.2. Полученные значения конверсии и энергоэффективности в плазменном факеле в потоке чистого  $\text{CO}_2$ .

Поток $\text{CO}_2$ , л/мин	Вводимая мощность, Вт	Степень конверсии $\text{CO}_2$ , %	Энергоэффективность процесса, %
17	2000	7.2	11.6
17	2700	9.8	11.7
24.5	2300	8.2	16.6
24.5	3000	8.5	13.2
24.5	4000	9.4	10.9

Расчетные значения степени конверсии углекислого газа в равновесной термической плазме с температурой 3400 - 3800 К равно 6.8 – 7.3% соответственно [12, 20]. Можно видеть, что полученные экспериментально результаты конверсии превышают расчетные значения для равновесной плазмы на 20 – 30% в относительных величинах и на 1.2 – 2.1% в абсолютных. Можно утверждать, что для плазмы, поддерживаемой в потоке молекулярного газа, температура электронов близка к температуре газа. В предположении, что электронная плотность равна критической для частоты греющего поля ( $7.2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), можно получить оценку на температуру электронов в плазме углекислого газа по уравнению Саха 0.36 эВ. Такое значение электронной температуры близко к оцененной температуре газа и хорошо согласуется с утверждением о равновесности плазмы, поддерживаемой в потоке молекулярного газа при атмосферном давлении.

С целью повышения степени неравновесности температурных характеристик разряда, и, следовательно, степени конверсии  $\text{CO}_2$ , была проведена серия экспериментов по поддержанию плазменного факела, локализованного электродинамической структурой, в потоке газовой смеси аргона и углекислого газа. Широко известно, что добавление инертных газов в разряды в молекулярных газах позволяет улучшить пробойные условия и увеличить температуру электронов

[19, 82]. В разрядах атмосферного давления добавление в плазмообразующую смесь инертных газов приводит к увеличению степени неравновесности температурных характеристик разряда [1-3]. Такой прием активно используется исследователями в задачах разложения высокостабильных молекулярных соединений, в том числе и  $\text{CO}_2$  [87-91].

В рамках проведенной серии экспериментов подбирались оптимальные способы подачи плазмообразующих газов внутрь металлической электродинамической структуры (рисунок 3.1). Получалось, что молекулярный газ «обдувает» поверхность неравновесного аргонового плазменного факела, подмешиваясь в него. В итоге, на выходе через узкий конец конуса, газовые компоненты полностью перемешивались и «догревались» проходящим полем. Такой обдув плазменного аргонового факела, с одной стороны, позволяет стабилизировать его при высокой мощности нагрева (предотвращает распространение факела навстречу падающему СВЧ полю), а с другой стороны, позволяет организовать особый режим смешения газовых компонент: молекулярный газ порционно подмешивается в тело существенно неравновесного плазменного факела, что позволяет более эффективно вкладывать энергию электронов в канал диссоциации углекислого газа (константа скорости реакции диссоциации имеет экспоненциальную зависимость от величины энергии электронов), и организовать область закалки продуктов плазмохимической реакции. Такой отдельный режим организации газовых потоков плазмообразующей смеси может быть реализован только в квазиоптических пучках миллиметрового излучения, где энергия поля локализована в пространстве и возможна организация режима «обдува» такой области сырьевыми газами. При этом степень подмешивания сырьевого газа в неравновесный плазменный объем неизвестна, как и неизвестна доля газа, «отражающаяся» от границы такой области энерговклада, поскольку эти величины определяются газовой динамикой при данных условиях нагрева. То есть, в таком случае только некоторый процент сырьевого газа может попасть в плазменный объем, а остальная доля пролетит мимо. Такой газодинамический процесс подмешивания может существенно

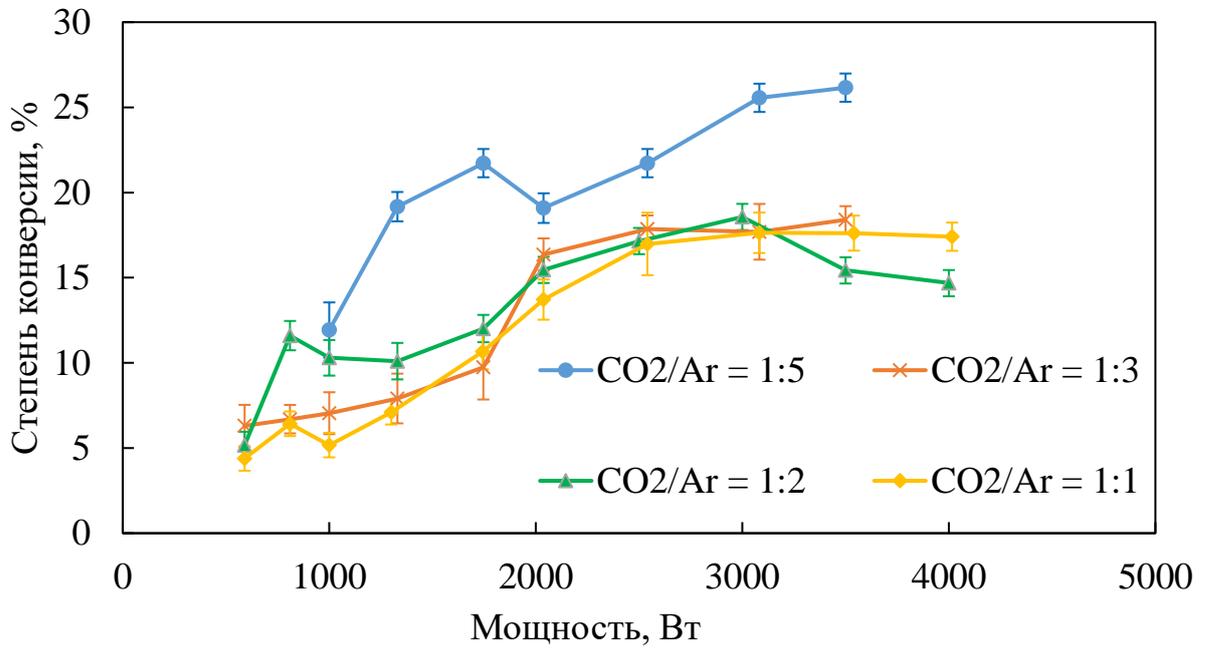
повлиять на получаемые значения конверсии углекислого газа, поскольку не весь вводимый углекислый газ мог быть активирован в плазме. Также это повышает расход сырьевого газа, что в некоторых приложениях может быть критическим фактором. Описанная выше проблема может быть решена путем организации режима вторичного использования обработанной газовой смеси с предварительной сепарацией целевых продуктов плазмохимической реакции. Такой способ экономного использования сырьевых газов широко используется в действующих производствах. Пространственная динамика плазменного факела позволяет надеяться на то, что весь используемый углекислый газ участвует в реакции, или хотя бы проходит через плазменный объем. Действительно, в разделе 3.1 было отмечено, что увеличение потока плазмообразующей смеси приводит к увеличению размеров факела, «выдуваемого» из малого торца металлического конуса. При этом, увеличение потока как аргона, так и  $\text{CO}_2$ , приводило к увеличению длины. Также расчет поступательной температуры плазмы по удельной энтальпии нагрева смеси аргон –  $\text{CO}_2$  (теплоёмкости газов учитывались с весовыми коэффициентами, пропорциональными соотношению их потоков) находится в хорошем соответствии с измеренной вращательной температурой. Если бы от общего потока газа в плазму подмешивалась лишь часть, то оценки поступательной температуры по удельной энтальпии нагрева дали бы заниженные значения. Поэтому в дальнейшем будет принято, что весь вводимый газ в итоге проходит через плазменный факел.

Приведены результаты измерения степени конверсии углекислого газа и эффективности его разложения для двух серий экспериментов:

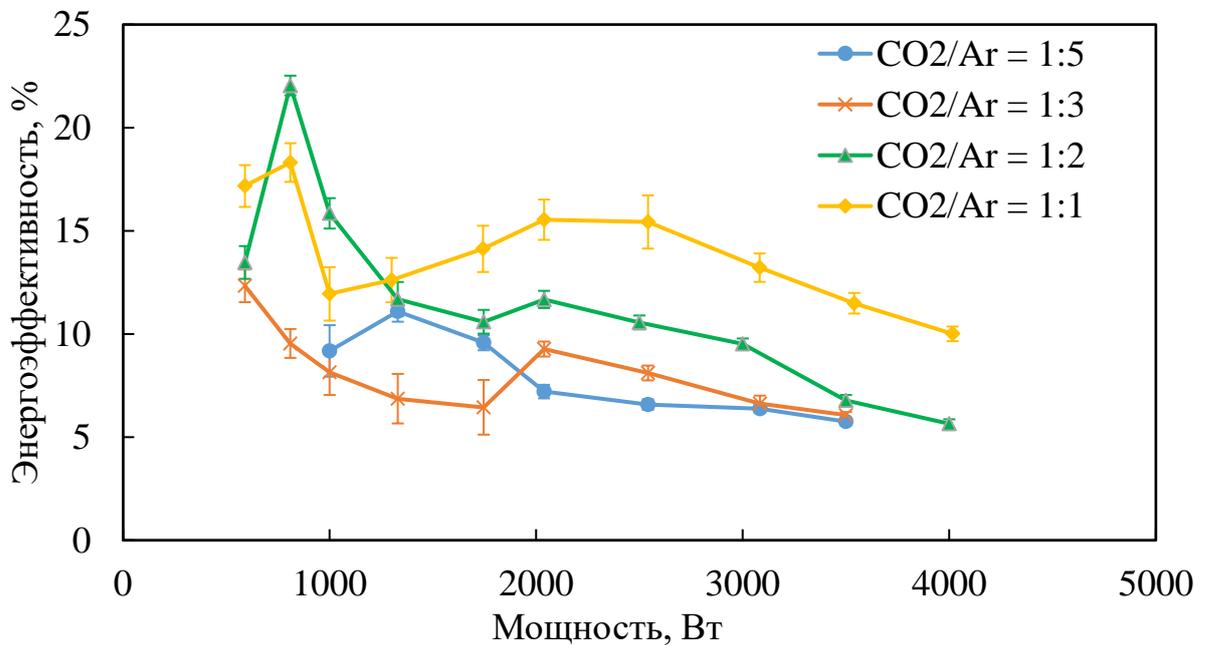
- Суммарный поток газа фиксирован и равен 25 л/мин. Соотношение  $\text{Ar}/\text{CO}_2 = 1:1, 2:1, 3:1, 5:1$ .
- Соотношение  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  фиксировано и равно 5:1. Суммарный поток изменяется от 25 до 50 л/мин.

Первая серия экспериментов была проведена с целью поиска оптимального соотношения газовых компонент плазмообразующей смеси. На рисунке 3.8 представлены графики зависимости степени конверсии и энергоэффективности от

мощности нагрева при фиксированном суммарном потоке 25 л/мин и различных соотношениях Ar/CO<sub>2</sub>.



(а)

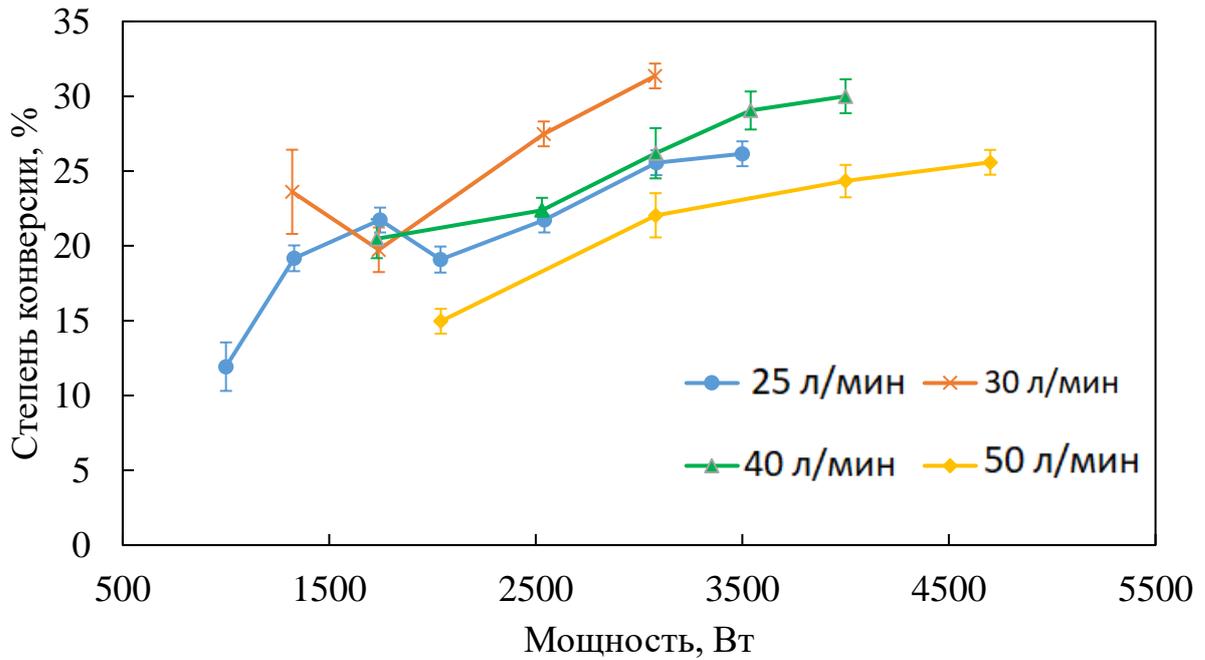


(б)

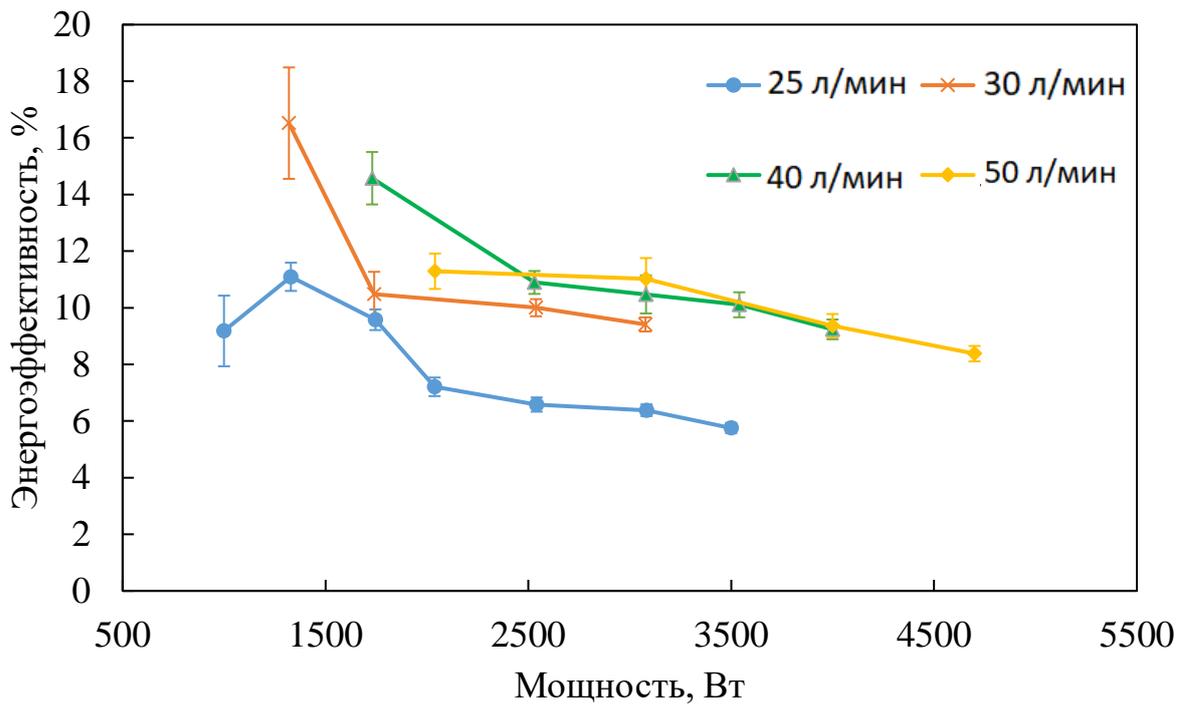
Рисунок 3.8. График зависимости степени конверсии (а) и энергоэффективности (б) от мощности нагрева при фиксированном суммарном потоке 25 л/мин и различных соотношениях Ar/CO<sub>2</sub>.

В первую очередь, стоит отметить тенденцию, характерную для всех полученных результатов: при увеличении вводимой мощности степень конверсии увеличивается, а энергоэффективность уменьшается. Также можно видеть, что максимальное значение конверсии углекислого газа достигается при соотношении  $Ar/CO_2=5:1$ . Косвенно можно утверждать, что полученные результаты демонстрируют тенденцию к увеличению степени конверсии при увеличении соотношения  $Ar/CO_2$ . Это бы означало, что при дальнейшем увеличении этого соотношения, степень конверсии должна увеличиться. Однако на практике увеличение соотношения  $Ar/CO_2$  приводит к нестабильному горению факела при больших мощностях. Поток  $CO_2$ , который «обдувает» аргоновый плазменный факел, играет роль его стабилизатора, поэтому соотношение потоков  $Ar/CO_2 = 5:1$  в данном мощностном диапазоне было выбрано как оптимальное. Также полученные значения конверсии для газовой смеси  $Ar/CO_2$  существенно (в 3 - 4 раза) превышают расчетный предел конверсии в равновесной плазме углекислого газа с заданной температурой (3000 – 4000 К). Это говорит о том, что в данном типе разряда процесс диссоциации углекислого газа носит неравновесный характер. То есть диссоциация углекислого газа через накачку колебательного возбуждения определяется электронной температурой, а скорость обратных реакций определяется температурой газа. Под обратными реакциями здесь понимаются процессы, ведущие к уменьшению степени конверсии углекислого газа. Кроме рекомбинации монооксида углерода с атомом кислорода, обратные реакции включают в себя процессы уравнивания температурных характеристик и распределения молекул по колебательным степеням свободы.

При фиксированном соотношении  $Ar/CO_2= 5:1$  была проведена вторая серия экспериментов с увеличением суммарного газового потока от 25 до 50 л/мин. На рисунке 3.9 представлены результаты измерения степени конверсии и энергоэффективности разложения углекислого газа в этих режимах. Можно видеть, что увеличение суммарного потока плазмообразующей смеси от 25 до 40 л/мин ведет к увеличению степени конверсии углекислого газа. Дальнейшее увеличение суммарного потока до 50 л/мин привело к уменьшению конверсии.



(а)



(б)

Рисунок 3.9. График зависимости степени конверсии (а) и энергоэффективности (б) от мощности нагрева при фиксированном соотношении  $Ar/CO_2=5:1$  и различных суммарных потоках плазмообразующей смеси.

Наличие оптимума в суммарном потоке плазмообразующей смеси при фиксированном соотношении ее компонент можно объяснить на основании полученных для этого режима температурных зависимостей (рисунок 3.4). Можно видеть, что при увеличении суммарного потока газовой смеси, температура электронов и температура газа увеличиваются. При этом, термализация разряда, то есть увеличение поступательной температуры, приводит к усилению роли обратных реакций. Тогда наличие максимума конверсии соответствует оптимальному балансу между процессами накачки колебательных состояний молекулы  $\text{CO}_2$  и обратными процессами выравнивания такого колебательного возбуждения.

Максимальное полученное значение конверсии углекислого газа составило 31,2% при энергоэффективности 9,5% при мощности нагрева 3 кВт и потоке газовой смеси  $\text{Ar}/\text{CO}_2$  в соотношении 5:1 40 л/мин. Максимальная энергоэффективность была достигнута в том же потоке плазмообразующей смеси при входной мощности 1300 Вт на уровне 16,5% при конверсии 23,5% [40]. Полученные результаты выглядят многообещающе на мировом уровне [20]. На рисунке 3.10 представлены современные рекордные значения конверсии и энергоэффективности разложения углекислого газа в различных типах разрядов (GA – дуговой разряд, DBD – диэлектрический барьерный разряд, MW – микроволновый разряд) атмосферного давления без использования катализаторов [8, 20, 59-67, 86-93]. Многие из представленных результатов конверсии и энергоэффективности превышают расчетный предел конверсии  $\text{CO}_2$  в термической плазме, что указывает на неравновесность процессов диссоциации. Полученные результаты конверсии углекислого газа в разряде, поддерживаемом в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения с частотой 24 ГГц, близки к результатам Спенсера (желтые крестики на рисунке 3.10). В этих работах [8] для нагрева газовой смеси аргон – углекислый газ при атмосферном давлении был использован магнетрон с частотой излучения 2.4 ГГц и максимальной выходной мощностью 2 кВт. При этом разрядом поглощалось до 90% выходной мощности. В этих работах также отмечается факт неравновесности температурных

характеристик плазмы Ar/CO<sub>2</sub>. С целью снижения скорости процессов V-T обмена и, следовательно, уменьшения температуры газа, в данной работе в область разряда вводились водоохлаждаемые молибденовые стержни. Это позволило снизить скорость обратных процессов и увеличить конверсию на 19%, энергоэффективность на 12%.

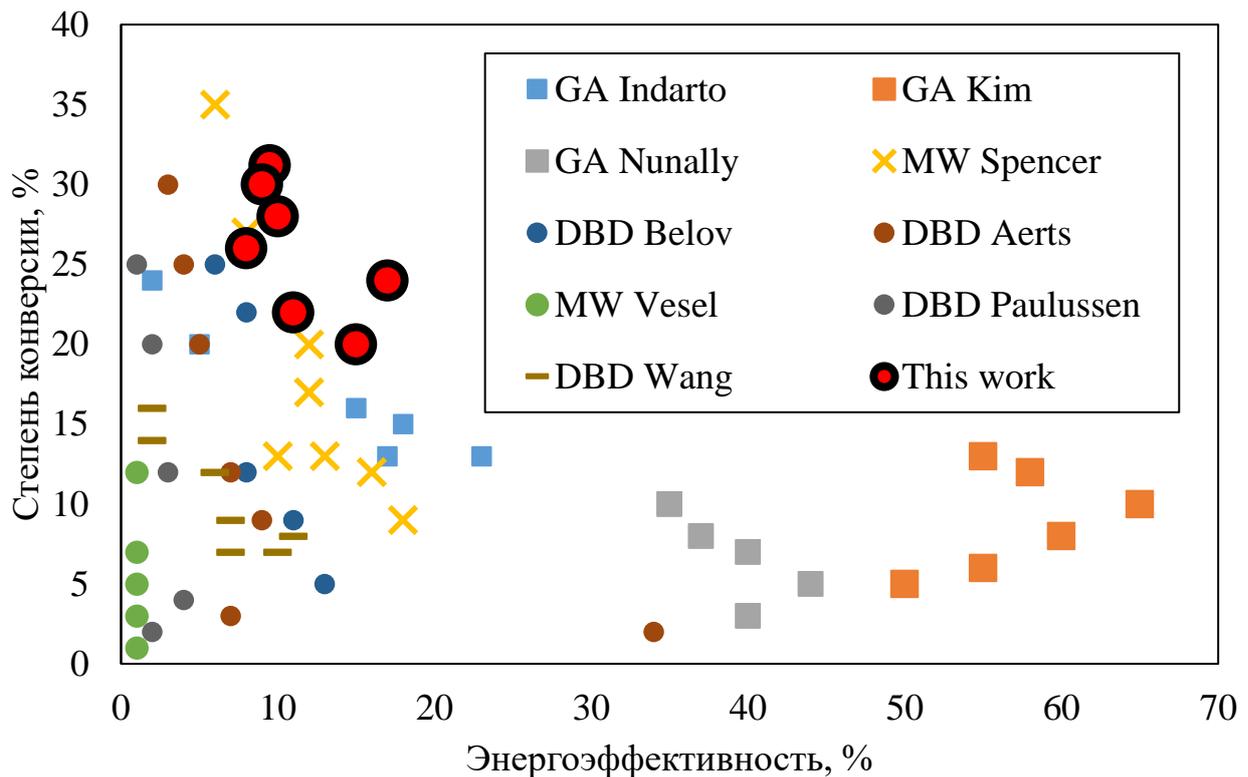


Рисунок 3.10. Рекордные значения конверсии и энергоэффективности разложения углекислого газа в различных типах разрядов атмосферного давления без использования катализаторов [20, 40, 63-67, 87-91].

Для исследуемой схемы организации газового разряда также есть возможность улучшить параметры разложения углекислого газа. Путем оптимизации газовых потоков и конструкции локализирующей электродинамической структуры возможно добиться увеличения энергозатрат в разряд. В первую очередь, это позволит увеличить энергоэффективность, поскольку она вычисляется относительно мощности вводимого излучения, из которой поглощается разрядом лишь 60%. Например, за счет уменьшения диаметра выходного сопла конуса

можно обеспечить отражение СВЧ мощности и организацию двухпроходной схемы нагрева плазмы. Также для уменьшения роли обратных реакций путем уменьшения скорости V-T обмена, необходимо использовать внешнее охлаждение зоны разряда. При этом можно будет организовать водяное охлаждение самого металлического конуса, без введения в плазменный объем различного рода охлаждающих структур. В будущем такие доработки позволят увеличить степень конверсии углекислого газа и энергоэффективность проводимых процессов.

Отдельно нужно обсудить преимущества использования более высокой частоты нагрева в сравнении с магнетроном. Источники СВЧ с частотой излучения 2.4 ГГц наиболее популярны по причине их относительной доступности. Поэтому для приложений СВЧ излучения, где не требуется большая мощность нагрева, гиротрон не может конкурировать с магнетроном ввиду своей дороговизны. Однако для мощных источников непрерывного СВЧ излучения (больше 20 кВт), основной вклад в ценообразование вносит уже стоимость источника питания. Поэтому если сравнивать стоимость мощных источников СВЧ излучения – магнетрона и гиротрона, то их себестоимости уже не будут отличаться существенно. Говорить о преимуществах более коротковолнового СВЧ излучения имеет смысл в первую очередь только для промышленных приложений, где, с учетом требований на производительность, необходимы мощные и надежные источники миллиметрового излучения [69-67]. Дополнительным преимуществом использования коротковолновых источников СВЧ излучения в плазменных приложениях является большая плотность мощности и напряженность электрического поля выходного излучения при прочих равных условиях в сравнении с длинноволновыми источниками и большая концентрация электронов, которая в большинстве СВЧ разрядов близка к критической для частоты греющего поля [36, 37]. Увеличение эффективного значения электрического поля в плазме влияет на скорость процессов ионизации и возбуждения электронных состояний нейтралов. Это должно обеспечивать большую степень неравновесности в разрядах атмосферного давления. С другой стороны, увеличение энерговклада в разряд путем уменьшения длины волны приводит к термализации температурных

характеристик. Действительно, при нагреве плазмы в квазиоптических пучках, минимально возможный размер разряда сопоставим с длиной волны. И объем плазмы пропорционален  $\lambda^3$ . Скорость потерь энергии плазмой атмосферного давления пропорциональна площади поверхности разряда, то есть  $\lambda^2$ . При уменьшении длины волны энерговклад в плазму растет, а скорость «остывания» разряда уменьшается. Оба эти фактора приводят к увеличению поступательной температуры и выравниванию энергетических характеристик плазмы. С другой стороны, уменьшение длины волны позволило локализовать область разряда и, в принципе (в сравнении с магнетроном), организовать нагрев в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения. Благодаря локализации области нагрева плазмы удалось организовать новый интересный режим поддержания разряда, имеющий потенциал для решения промышленных плазмохимических задач. В ограниченную малую область сильного поля вводится аргон, нагрев которого имеет неравновесный характер благодаря малой скорости релаксации возбужденных уровней аргона и высокому порогу его возбуждения. Затем в такой плазменный факел порционно подмешивается сырьевой газ, молекулы которого эффективно активируются за счет столкновений с электронами и возбужденными атомами аргона [36, 37, 41]. Если бы эти газовые компоненты были смешаны изначально, то в плазме невозможно было бы достигнуть таких неравновесных характеристик [1-3]. Именно за счет локализации энерговклада в квазиоптическом пучке миллиметрового излучения можно осуществить такой отдельный ввод газовых компонент в зону разряда и организовать взаимодействие существенно неравновесной плазмы с сырьевым газом. Поскольку процессы активации сырьевых газов носят пороговый характер, эффективнее может оказаться режим ввода молекулярной компоненты в плазменный объем аргоновой плазмы с существенно неравновесными характеристиками. Подтверждением данного факта является высокая эффективность разложения углекислого газа в таком типе разряда. На рисунке 3.10 полученные значения конверсии и энергоэффективности существенно превышают многие рекордные значения на сегодняшний день. При этом есть потенциал для дальнейшего повышения эффективности разложения

углекислого газа, а также масштабирования такого процесса с применением более мощных источников.

Основные результаты главы 3 опубликованы в работе [40].

## Заключение.

В данной работе было проведено исследование разрядов атмосферного давления, поддерживаемых в потоке газа в квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения. В качестве источников миллиметрового излучения были использованы гиротроны с частотами излучения 24 и 263 ГГц. Целью настоящей работы являлось изучение возможности использования мощных источников миллиметрового излучения для поддержания плазмы в потоке газа при атмосферном давлении в непрерывном режиме с существенно неравновесными температурными характеристиками. Для этого были проведены измерения температурных характеристик и электронных плотностей в разрядах атмосферного давления, поддерживаемых в сфокусированных квазиоптических пучках непрерывного миллиметрового излучения (24 ГГц и 263 ГГц). Было показано, что в обоих типах разрядов температура электронов на порядок превышает температуру газа, а электронная плотность больше критического значения для частоты греющего поля. Эффективность данного типа неравновесного разряда атмосферного в решении современных промышленных плазмохимических задач была продемонстрирована на примере плазменного разрушения углекислого газа.

Исследованный микроволновый разряд атмосферного давления, поддерживаемый в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения К-диапазона, имеет неоднородную пространственную структуру. Появление нитевидных плазменных каналов, ориентированных вдоль направления потока газа, обусловлено развитием ионизационно-перегревной неустойчивости с газодинамическим выносом плазмы вдоль направления потока газа. При этом характерный размер нитевидных филаментарных структур определяется амбиполярной диффузионной длиной, которая не зависит от мощности внешнего нагрева. Также в исследованном разряде атмосферного давления в потоке газа, поддерживаемом в сфокусированном квазиоптическом пучке мощного непрерывного миллиметрового излучения, продемонстрирован новый механизм

формирования неравновесного плазменного ореола, обусловленный динамическим диффузионным турбулентным выносом плазмы из филамент.

В рамках данной работы впервые исследованы свойства и параметры плазмы разряда атмосферного давления, поддерживаемого в потоке газа в сфокусированном квазиоптическом пучке мощного непрерывного субтерагерцового излучения. В качестве источника был использован гиротрон с частотой излучения 0.263 ТГц. Продемонстрированы существенная неравновесность температурных характеристик разряда данного типа и близость электронной плотности к критическому значению для частоты греющего поля. Также впервые для решения задачи плазменного разложения углекислого газа при атмосферном давлении был использован разряд, локализованный в сфокусированном квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения К-диапазона. В качестве источника был использован гиротрон с частотой излучения 24 ГГц. Продемонстрированы многообещающие результаты конверсии углекислого газа (до 31%) и энергоэффективности процессов (до 16%), превышающие многие современные рекордные значения для бескатализаторных разрядов атмосферного давления. Продемонстрирован новый механизм формирования плазменного ореола в разряде атмосферного давления, поддерживаемого в потоке аргона в окружающей атмосфере воздуха в квазиоптическом пучке непрерывного миллиметрового излучения, обусловленный диффузионным турбулентным выносом плазмы из областей с развитой ионизационно-перегревной неустойчивостью.

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, могут иметь практическое применение в задачах промышленного плазмохимического разложения газовых молекулярных соединений при атмосферном давлении. Использование мощных и надежных источников мощного непрерывного миллиметрового излучения для поддержания разряда в потоке газа при атмосферном давлении позволяет пространственно локализовать область поддержания разряда и реализовать режим турбулентного смешения плазмообразующих газов. В рамках данной работы была продемонстрирована

высокая эффективность разложения углекислого газа в плазме, поддерживаемой непрерывным миллиметровым излучением К-диапазона. Полученные результаты конверсии углекислого газа и энергоэффективности процессов являются многообещающими на мировом уровне.

## Список литературы

- [1] Полак Л.С, Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.
- [2] Словецкий Д.И. Химия плазмы. Вып. 1/Под ред. Б. М. Смирнова.М. Атомиздат, 1974.
- [3] Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Химия плазмы. Вып.5/Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1978.
- [4] Lebedev Y. A. Microwave Discharges in Liquids: Fields of Applications // High Temperature. 2018. Vol. 56, no 5. P. 811–820.
- [5] Akhmadullina N. S., Skvortsova N. N., Obratsova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Letunov A. A., Konovalov A. A., Kargin Y. F., & Shishilov O. N. Plasma-chemical processes under high-power gyrotron's discharge in the mixtures of metal and dielectric powders // Chemical Physics. 2019. Vol. 516, P. 63–70.
- [6] Hong Y., Niu J., Pan J., Bi Z., Ni W., Liu D., Wu Y. Electron temperature and density measurement of a dielectric barrier discharge argon plasma generated with tube-to-plate electrodes in water // Vacuum. 2016. Vol. 130, P. 130–136.
- [7] Artem'ev K. V., Batanov G. M., Berezhetskaya N. K., Borzosekov V. D., Gritsinin S. I., Davydov, A. M., Shakhatov, V. A. Synthesis of Nitrogen Oxides in a Subthreshold Microwave Discharge in Air and in Air Mixtures with Methane // Plasma Physics Reports. 2020. Vol. 46, no. 3. P. 311–319.
- [8] Spencer L.F., Gallimore A.D. CO<sub>2</sub> dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: a study of efficiency // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. Vol. 22, P. 15-19.
- [9] Artem'Ev K. V., Batanov G. M., Berezhetskaya N. K., Davydov A. M., Kossyi I. A., Nefedov V. I., Kharchev N. K. Subthreshold self-sustained discharge initiated by a microwave beam in a large volume of high-pressure gas // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Vol. 907, no. 1. P. 214-217.

- [10] Sennikov P. G., Kornev R. A., & Shishkin A. I. Preparation of Boron Carbide from BF<sub>3</sub> and BCl<sub>3</sub> in Hydrogen Plasma of Arc RF Discharge // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017. Vol. 37, no. 4. P. 997–1008.
- [11] Fridman A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [12] Фридман А. Л., Шолин Г. В. Физика химически активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул // *Успехи Физических Наук*. 1981. Т. 134, № 2. С. 185–235.
- [13] Gaponov A. V., Petelin M. I., Yulpatov V. K. The Induced radiation of excited classical oscillators and its use in high frequency electrons // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Radiofiz.* 1967. Vol. 10. P. 1414.
- [14] Glyavin M. Y., Denisov G. G., Zapevalov V. E., Kuftin A. N., Luchinin A. G., Manuilov V. N., Morozkin M. V., Sedov A. S., Chirkov A. V. Terahertz gyrotrons: State of the art and prospects // *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2014. Vol. 59, no. 8. P. 792–797.
- [15] Litvak A. Freely localized gas discharges in microwave beams, in *Applications of High Power Microwaves* // Artech House, Boston. 1994. pp. 145–167.
- [16] Gildenburg V.B., Kim A.V. Ionization-thermal instability of an rf discharge in an electromagnetic wave // *Physics of Plasmas*. 1980. Vol. 6, no. 4. P. 496-499.
- [17] Brodskii Y.Y., Venediktov I.P., Golubev S.V., Zorin V.G., Kossyi I.A. Nonequilibrium microwave discharge in air at atmospheric pressure // *Technical Physics Letters*. 1984. Vol. 10, no. 2. P. 77.
- [18] Gritsinin S. I., Kossyi I. A., Silakov V. P., Tarasova N. M. The decay of the plasma produced by a freely localized microwave discharge // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1996. Vol. 29, no. 4. P. 1032–1034.
- [19] Avetisov V., Gritsinin S., Kim A., Kossyi I., Kostinskiy A., Misakyan M., Nadezhdinskiy A., Tarasova N., Khusnutdinov A.D. Ionization collapse of rf plasma filament in dense gas // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 1990. Vol. 51. P. 348.
- [20] Bogaerts A., Kozák T., van Laer K., Snoeckx R. Plasma-based conversion of CO<sub>2</sub>: current status and future challenges // *Faraday Discuss.* 2015. Vol. 183, P. 217–232.

- [21] Yap D., Tatibouët J.-M., Batiot-Dupeyrat C. Carbon dioxide dissociation to carbon monoxide by non-thermal plasma // *J. CO2 Util.* 2015. Vol. 12. P. 54–61.
- [22] Kornev R. A., Sennikov P. G., Shabarova L. V., Shishkin A. I., Drozdova T. A., Sintsov S. V. Reduction of Boron Trichloride in Atmospheric-Pressure Argon–Hydrogen Radiofrequency Induction Plasma // *High Energy Chemistry.* 2019. Vol. 53, no. 3. P. 246–253.
- [23] Kornev R. A., Sennikov P. G., Sintsov S. V., Vodopyanov A. V. Microwave Interferometry of Chemically Active Plasma of RF Discharge in Mixtures Based on Fluorides of Silicon and Germanium // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2017. Vol. 37, no. 6. P. 1655–1661.
- [24] Vodopyanov A. V., Golubev S. V., Mansfeld D.A., Sennikov P.G., Drozdov Y.N. Experimental investigations of silicon tetrafluoride decomposition in ECR discharge plasma // *Rev. Sci. Instrum.* 2011. Vol. 82. P. 63-74.
- [25] Vicharev A. L., Gildenburg V. B., Golubev S. V., Eremin B. G., Ivanov O. A., Litvak A. G., Stepanov A. N., Yunakovskii A. D. Nonlinear dynamics of a freely localized microwave discharge in an electromagnetic wave beam // *Sov. Phys. JETP.* 1988. Vol. 67, no. 4. P. 724–728.
- [26] Бродский Ю.Я., Голубев С.В., Зорин В.Г., Косый И.А. Экспериментальное исследование неравновесного СВЧ разряда при атмосферном давлении в воздухе // *Письма в ЖТФ.* 1984. Т.10, № 3. С.187-190.
- [27] Быков Ю. В., Гитлин М. С., Новиков М. А., Полушкин И. Н., Ханин Я. И., Щербаков А. И. Измерение газовой температуры методом внутриврезонаторной лазерной спектроскопии // *ЖТФ.* 1984. Т. 54, №7. С. 1310-1314.
- [28] Богатов Н.А., Голубев С.В., Зорин В.Г. Механизм образования плазменного ореола вокруг СВЧ разряда // *Физика плазмы.* 1986. Т.12, № 11. С.1369-1375.
- [29] Вихарев А.Л., Гильденбург В.Б., Голубев С.В., Еремин Б.Г., Иванов О.А., Литвак А.Г., Степанов А.Н., Юнаковский А.Д. Нелинейная динамика свободно локализованного СВЧ разряда в пучке электромагнитных волн // *ЖЭТФ.* 1988. Т.94, № 4. С.136-145.

- [30] Chaudhury B., Boeuf J. P., Zhu G. Q., Pascal O. Physics and modelling of microwave streamers at atmospheric pressure // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110, no.11. P. 213-222.
- [31] Hong Y. C., Uhm H. S., Cho S. C. Argon microwave discharges sustained at atmospheric pressure: Suppression of plasma filaments with molecular gases // *Journal of the Korean Physical Society*. 2008. Vol 53, no. 6. P. 3220–3223.
- [32] Aleksandrov K. V., Bychkov V. L., Esakov I. I., Grachev L. P., Khodataev K. V., Ravaev A. A., Matveev I. B. Investigations of subcritical streamer microwave discharge in reverse-vortex combustion chamber // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2009. Vol. 37, no. 12. P. 2293–2297.
- [33] Skovoroda A. A., Zvonkov A. V. A stationary filamentary microwave discharge at a high pressure of argon // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2001. Vol. 92, no. 1. P. 78–85.
- [34] Batanov G. M., Gritsinin S. I., Kossyi I. A. Non-self-sustained microwave discharge and the concept of a microwave air jet engine // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002. Vol. 35, no. 20. P. 2687–2692.
- [35] Miotk R., Hrycak B., Jasiński M., Mizeraczyk J. Characterization of an atmospheric-pressure argon plasma generated by 915 MHz microwaves using optical emission spectroscopy // *Journal of Spectroscopy*. 2017. Vol. 65, no. 4. P. 1–7.
- [36] Sintsov S., Vodopyanov A., Mansfeld D. Measurement of electron temperature in a non-equilibrium discharge of atmospheric pressure supported by focused microwave radiation from a 24 GHz gyrotron // *AIP Advances*. 2019. Vol. 9, no. 10. P. 1–8.
- [37] Sintsov S., Tabata K., Mansfeld D., Vodopyanov A., Komurasaki K. Optical emission spectroscopy of non-equilibrium microwave plasma torch sustained by focused radiation of gyrotron at 24 GHz // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2020. Vol. 53, no. 30. P. 541-550.
- [38] Samokhin A. V., Alexeev N. V., Vodopyanov A. V., Mansfeld D. A., Tsvetkov, Y. V. Metal oxide nanopowder production by evaporationcondensation using a focused

microwave radiation at a frequency of 24 GHz // *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*. 2016. Vol. 6, no. 1. P. 441-448.

[39] Мурзанев А.А., Водопьянов А.В., Ромашкин А.В., Синцов С.В., Степанов А.Н. Интерферометрический контроль плотности газа в микроволновом разряде атмосферного давления // X Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики- 2018», Санкт-Петербург. 2018. С. 86-87.

[40] Mansfeld D., Sintsov S., Chekmarev N., Vodopyanov A. Conversion of carbon dioxide in microwave plasma torch sustained by gyrotron radiation at frequency of 24GHz at atmospheric pressure // *Journal of CO2 Utilization*. 2020. Vol. 40. P 191-197.

[41] Sintsov S. V., Vodopyanov A. V., Viktorov M. E., Morozkin M. V., Glyavin M. Yu. Non-equilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Torch Sustained in a Quasi-optical Beam of Subterahertz Radiation // *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2020. Vol. 41, no. 6. P. 711–727.

[42] Yanguas-Gil A., Cotrino J., González-Elipse A. R. Collisional radiative model of an argon atmospheric capillary surface-wave discharge // *Phys. Plasmas*. 2004. Vol. 11, no. 12, P. 5497–5506.

[43] Hummelt J.S., Shapiro M.A., Temkin R.J., Spectroscopic temperature measurements of air breakdown plasma using a 110 GHz megawatt gyrotron beam // *Phys. Plasmas*. 2012. Vol. 19, P. 123-129.

[44] Oda Y., Komurasaki K., Takahashi K., Kasugai A., Sakamoto K. Plasma generation using high-power millimeter-wave beam and its application for thrust generation // *J. Appl. Phys*. 2006. Vol. 100, no. 11. P. 3307-3321.

[45] Kühn G., Kock M. A spatially resolved relaxation method for pLTE plasma diagnostics in free-burning arcs // *J. Phys. D. Appl. Phys*. 2006. Vol. 39. P. 2401–2414.

[46] Akatsuka H. Optical Emission Spectroscopic (OES) analysis for diagnostics of electron density and temperature in non-equilibrium argon plasma based on collisional-radiative model // *Adv. Phys*. 2019. Vol. 4. P. 159 - 167.

[47] Zhu X.-M., Pu Y.-K. Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method // *J. Phys. D. Appl. Phys*. 2010. Vol. 43, no. 40. P 403-417.

- [48] Tallents G. Collisional-Radiative Models. Cambridge: Cambridge University Press, 2018.
- [49] Grigorian G. M., Dyatko N. A., Kochetov I. V. Determination of the coefficient of reflection of metastable argon atoms from the discharge tube wall // Plasma Physics Reports. 2015. Vol. 41, no. 5. P. 434–440.
- [50] Britun N., Gaillard M., Ricard A., Kim Y. M., Kim K. S., Han J. G. Determination of the vibrational, rotational and electron temperatures in N<sub>2</sub> and Ar-N<sub>2</sub> rf discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. 2007. Vol. 40, no. 4. P. 1022–1029.
- [51] Isola L. M., Gómez B. J., Guerra V. Determination of the electron temperature and density in the negative glow of a nitrogen pulsed discharge using optical emission spectroscopy // Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. Vol. 43, no. 1. P. 234-245.
- [52] Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006.
- [53] Raizer Yu. P. Gas Discharge Physics. New York: Springer, 1991.
- [54] Xu K. G. and Doyle S. J. Measurement of atmospheric pressure microplasma jet with Langmuir probes // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2016. Vol. 34, no. 5. P. 513-522.
- [55] Evdokimov K. E., Konishchev M. E., Chzhilei S., Pichugin V. F. Langmuir probe study of reactive magnetron discharge plasma in a three-component gas atmosphere // Instruments Exp. Tech. 2016. Vol. 59, no. 6. P. 816 - 821.
- [56] Vodopyanov A., Mansfeld D., Sintsov S., Viktorov M. Method for determining plasma density in a magnetic field // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1400, P. 077022.
- [57] Hartfuss H.J., Geist T., Hirsch M. Heterodyne methods in millimeter wave plasma diagnostics with applications to ECE, interferometry and reflectometry // Plasma Phys. Control. Fusion. 1997. Vol. 39. P. 1693- 1769.
- [58] Filippov V.V., Berezhnyj V.L., Grekov D.L. Determination of plasma density by a new approach to measuring the phase shift of probing signals // Journal of Radiophysics and Electronics. 2012. Vol. 3, no. 17. P. 71-75.
- [59] Asisov A.A., Vakar R. I., Jivotov A. K., Krotov V. K., Zinoviev M. F., Potapkin O. A., Rusanov B. V., Rusanov A. A., Fridman V. D. Non-equilibrium plasma-

chemical process of CO<sub>2</sub> decomposition in a supersonic microwave discharge // Proc. USSR Acad. Sci. 1983. Vol. 271, P. 94–97.

[60] Berthelot A., Bogaerts A. Modeling of CO<sub>2</sub> Splitting in a Microwave Plasma: How to Improve the Conversion and Energy Efficiency // J. Phys. Chem. P. 2017. Vol. 121. P. 8236-8251.

[61] Bongers W., Bouwmeester H., Wolf B., Peeters F., Welzel S., van den Bekerom D., den Harder N., Goede A., Graswinckel M., Groen P.W., Kopecki J., Leins M., van Rooij G., Schulz A., Walker M., van de Sanden R. Plasma-driven dissociation of CO<sub>2</sub> for fuel synthesis // Plasma Process. Polym. 2017. Vol. 14.

[62] van Rooij G.J., van den Bekerom D.C.M., den Harder N., Minea T., Berden G., Bongers W.A., Engeln R., Graswinckel M.F., Zoethout E., van de Sanden M.C.M. Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO<sub>2</sub> dissociation // Faraday Discuss. 2015. Vol. 183, P. 233-248.

[63] Silva T., Britun N., Godfroid T., Snyders R. Optical characterization of a microwave pulsed discharge used for dissociation of CO<sub>2</sub> // Plasma Sources Sci. Technol. 2014. Vol. 23, P. 025009.

[64] Belov I., Vermeiren V., Paulussen S., Bogaerts A. Carbon dioxide dissociation in a microwave plasma reactor operating in a wide pressure range and different gas inlet configurations // J. CO<sub>2</sub> Util. 2018. Vol. 24. P. 386-397.

[65] Spencer L.F., Gallimore A.D. CO<sub>2</sub> dissociation in an atmospheric pressure plasma / catalyst system: a study of efficiency // Plasma Sources Sci. Technol. 2012. Vol. 22. P. 015019.

[66] Mitsingas C.M., Rajasegar R., Hammack S., Do H., Lee T. High Energy Efficiency Plasma Conversion of CO<sub>2</sub> at Atmospheric Pressure Using a Direct-Coupled Microwave Plasma System // IEEE Trans. Plasma Sci. 2016. Vol. 44, P. 651–656.

[67] Mohsenian S., Nagassou D., Elahi R., Yu P., Nallar M., Wong H.-W., Trelles J.P. Carbon dioxide conversion by solar-enhanced microwave plasma: Effect of specific power and argon / nitrogen carrier gases // J. CO<sub>2</sub> Util. 2019. Vol. 34. P. 725-732.

- [68] Sidorov A., Glyavin M., Golubev S., Razin S., Sintsov S., Veselov A., Vodopyanov A. Applications of the gas discharge sustained by the powerful radiation of THz gyrotrons // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1400. P. 077032.
- [67] Bykov Y. V., Ginzburg N. S., Glyavin M. Y., Golubev S. V., Denisov G. G., Luchinin A. G., Manuilov V. N. The development of gyrotrons and their applications for plasma science and material processing // *Journal of Terahertz Science and Technology*. 2014. Vol. 7, no. 2. P. 70–79.
- [68] Denisov G. G., Glyavin M. Y., Fokin A. P., Kuftin A. N., Tsvetkov A. I., Sedov A. S., Zapevalov V. E. First experimental tests of powerful 250 GHz gyrotron for future fusion research and collective Thomson scattering diagnostics // *Review of Scientific Instruments*. 2018. Vol. 89, no. 8. P. 084702.
- [69] Idehara T., Sabchevski S. P., Glyavin, M., Mitsudo S. The Gyrotrons as Promising Radiation Sources for THz Sensing and Imaging // *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10, no. 3. P. 980.
- [70] Mitsudo S., Glyavin M., Khutoryan E., Bandurkin I., Saito T., Ishikawa Y., Idehara T. An Experimental Investigation of a 0.8 THz Double-Beam Gyrotron // *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. 2019. Vol. 40. P. 1114–1128.
- [71] Fokin A., Glyavin M., Golubiatnikov G., Lubyako L., Morozkin M., Movshevich B., Denisov G. High-power sub-terahertz source with a record frequency stability at up to 1 Hz // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8, no. 1.
- [72] Sidorov A., Razin S., Veselov A., Viktorov M., Vodopyanov A., Luchinin A., Glyavin M. Dynamics of the gas discharge sustained by the powerful radiation of 0.67 THz gyrotron // *46th EPS Conference on Plasma Physics*. 2019. P. 212-215.
- [73] Sidorov A., Razin S., Veselov A., Vodopyanov A., Morozkin M., Glyavin M. Breakdown of the heavy noble gases in a focused beam of powerful sub-THz gyrotron // *Physics of Plasmas*. 2019. Vol. 26, no. 8.
- [74] Sidorov A. V., Golubev S. V., Razin S. V., Veselov A. P., Vodopyanov A. V., Fokin A. P., Glyavin M. Y. Gas discharge powered by the focused beam of the high-intensive electromagnetic waves of the terahertz frequency band // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2018. Vol. 51, no. 46.

- [75] Vodopyanov A. V., Glyavin M. Y., Luchinin A. G., Razin S. V., Sidorov A. V., Fokin A. P. Glow of the Plasma of a Pulse Discharge Produced in Nitrogen by High-Power Terahertz-Wave Radiation // Radiophysics and Quantum Electronics. 2017. Vol. 60, no. 2. P. 136–142.
- [76] Vodopyanov A. V., Glyavin M. Y., Golubev S. V., Luchinin A. G., Razin S. V., Safronova M. I., Fokin A. P. Plasma density in discharge sustained in inhomogeneous gas flow by high-power radiation in the terahertz frequency range // Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43, no. 2. P. 186–189.
- [77] Kubarev V. V., Shevchenko O. A., Gorbachev Y. I. Terahertz Free Electron Laser Radiation in an Inhomogeneous Gas Flow // 44th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2019. P. 1–2.
- [78] Shevchenko O. A., Melnikov A. R., Tararyshkin S. V., Getmanov Y. V., Serebnyakov S. S., Bykov E. V., Veber S. L. Electronic modulation of THz radiation at NovoFEL: Technical aspects and possible applications // Materials. 2019. Vol. 12, no. 19.
- [79] Kubarev V. V., Getmanov Y. V., Shevchenko O. A. Continuous point-like high-temperature laser discharge produced by terahertz free electron laser // AIP Advances. 2017. Vol. 7, no. 9.
- [80] Vodopyanov A. V., Samokhin A. V., Alexeev N. V., Sinayskiy M. A., Tsvetkov A. I., Glyavin M. Y., Fokin A. P., Malygin V. I. Application of the 263 GHz/1 kW gyrotron setup to produce a metal oxide nanopowder by the evaporation-condensation technique // Vacuum. 2017. Vol. 145. P. 340–346.
- [81]. Vodopyanov A. V., Sidorov A. V., Razin S. V., Dubinov I. D., Sintsov S. V., Proyavin M. D., Glyavin M. Y. Parameters of a CW Plasma Torch of Atmospheric Pressure Sustained by Focused Sub-Terahertz Gyrotron Radiation // International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. 2018. P. 111–112.
- [82] Borkowska-Burnecka J., Żyrnicki W., Wełna M., Jamróz P. Electron Density from Balmer Series Hydrogen Lines and Ionization Temperatures in Inductively Coupled Argon Plasma Supplied by Aerosol and Volatile Species // International Journal of Spectroscopy. 2016. Vol. 22, P. 1–9.

- [83] Konjević, N., Ivković, M., & Sakan, N. Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics // *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2012. Vol. 76. P. 16–26.
- [84] Yang L., Tan X., Wan X., Chen L., Jin D., Qian M., Li G. Stark broadening for diagnostics of the electron density in non-equilibrium plasma utilizing isotope hydrogen alpha lines // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115, no. 16.
- [85] Morháč M. Deconvolution methods and their applications in the analysis of  $\gamma$ -ray spectra // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2006. Vol. 559 (1 SPEC. ISS.). P. 119–123.
- [86] Morháč M., Matoušek V. Complete positive deconvolution of spectrometric data // *Digital Signal Processing: A Review Journal*. 2009. Vol. 19, no. 3. P. 372–392.
- [87] Uytendhouwen Y., Van Alphen S., Michielsen I., Meynen V., Cool P., Bogaerts A. A packed-bed DBD micro plasma reactor for CO<sub>2</sub> dissociation: Does size matter? // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 348. P. 557-568.
- [88] Zhang H., Li L., Li X., Wang W., Yan J., Tu X., Warm plasma activation of CO<sub>2</sub> in a rotating gliding arc discharge reactor // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2018. Vol. 27. P. 472–479.
- [89] Ramakers M., Trenchev G., Heijkers S., Wang W., Bogaerts A. Gliding Arc Plasmatron: Providing an Alternative Method for Carbon Dioxide Conversion // *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10. P. 2642-2652.
- [90] Kim H., Song S., Tom C.P., Xie F., Carbon dioxide plasma conversion in an atmospheric pressure microwave reactor: Improving efficiencies by enhancing afterglow quenching // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2020. Vol. 37. P. 240-247.
- [91] Kwak H.S., Uhm H.S., Hong Y.C., Choi E.H. Disintegration of Carbon Dioxide Molecules in a Microwave Plasma Torch // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 1-13.