

УДК 66.088, 537.5, 537.523
EDN: YZKBFL

PACS: 52.25.Xz, 52.70.Ds



Излучение атомов и ионов металлов в плазмохимическом процессе, инициируемом излучением мощного импульсного гиротрона в смесях порошков магния и окиси титана

А. В. Князев, А. А. Летунов, В. П. Логвиненко, Е. В. Воронова, В. Д. Борзосеков, В. Д. Степахин, А. С. Соколов, А. К. Козак, В. А. Иванов, Н. Н. Скворцова

Представлены результаты спектроскопических измерений свечения плазмы микроволновых разрядов в экспериментах по синтезу каталитических структур микро и наноразмеров при воздействии мощных импульсов микроволнового излучения гиротрона (длина волны 4 мм, длительность импульса 2–8 мс, мощность до 500 кВт), на смесь порошков магния Mg и двуокиси титана TiO₂. Эксперименты проводились в воздухе. Регистрация спектров свечения СВЧ-разрядов выполнялась спектрометрами «AvaSpec» различных типов в диапазонах длин волн от 219 нм до 920 нм. Зарегистрированы спектральные линии нейтральных атомов и однократно ионизованных ионов магния и титана. Изучались характеристики спектральных линий во время действия импульса микроволнового излучения и после его окончания. Анализ полученных результатов показал, что для атомов титана хорошо выполняется условие частичного локального термодинамического равновесия (ЛТР), что позволяет сделать достаточно надежные оценки электронной температуры плазмы, величина которой находится в интервале значений 0,2–0,4 эВ. В то же время для ионов титана ЛТР в микроволновом разряде не выполняется. Сравнимые величины интенсивности линий атомов и ионов титана в разрядах при электронной температуре 0,2–0,4 эВ, которая более чем на порядок меньше потенциала ионизации титана, указывают на сильную неравновесность плазмы микроволнового разряда в порошках. Зарегистрированные в разрядах полосы монооксида титана TiO указывают о протекании в микроволновом разряде плазмохимических реакций.

Ключевые слова: гиротрон, микроволновый разряд в смеси порошков металлов и оксидов металлов, низкотемпературная плазма, синтез микро и наночастиц, атомные, ионные и молекулярные спектры, плазмохимия.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-3-295-309

Введение

Все известные к настоящему времени способы получения низкотемпературной плазмы используются для синтеза веществ в плазмохимии [1, 2]. Отметим, что синтез одних и тех же веществ с определенным химическим составом и физическими свойствами может осуществляться различными плазмохимическими методами [3, 4]. В последнее время для задач плазмохимии стали использоваться гиротроны – мощные генераторы электромагнитного СВЧ излучения миллиметро-

вого диапазона длин волн (микроволновое излучение): для создания пластин из аморфных или поликристаллических алмазов [5], уплотнения керамик [6, 7], очистки промышленных и городских газообразных отходов от содержащихся в них экологически вредных примесей [8, 9].

В ИОФ РАН предложен метод плазмохимического синтеза материалов, основанный на возбуждении химических реакций мощным СВЧ-излучением гиротрона. В специально разработанном плазмохимическом реакторе

создаются новые оксидные, нитридные и оксинитридные материалы в высокодисперсном состоянии с химическим составом, который определяется исходными смесями порошков, газовой средой и режимом обработки. Используются многокомпонентные смеси порошков, состоящие из металлов и диэлектриков [10–13].

Процесс синтеза новых веществ реализуется в результате микроволнового пробоя в смеси порошков и в следующей за ним стадии наработки целевых продуктов во время продолжающегося микроволнового облучения. После окончания действия импульса микроволнового излучения дальнейший синтез веществ может продолжаться за счет энергии запущенных микроволновым излучением экзотермических процессов. При этом все это время идет осаждение и «закалка» образовавшихся продуктов на стенках реактора. После затухания экзотермических процессов осаждение также происходит как на поверхности остывающего порошкового слоя, так и внутри него [14–16].

Ранее [17–19] была продемонстрирована возможность применения описываемого метода микроволнового разряда для синтеза технологически важных веществ (например, катализаторов), получаемых в настоящее время другими методами.

Князев Александр Владимирович¹, старший инженер.

Летунов Александр Алексеевич¹, с.н.с., к.ф.-м.н.

Логвиненко Владимир Павлович^{1,2}, н.с.

Воронова Елена Владимировна¹, н.с.

Борзосеков Валентин Дмитриевич^{1,2}, с.н.с., к.ф.-м.н.

Степахин Владимир Дмитриевич¹, в.н.с., к.т.н.

Соколов Александр Сергеевич¹, н.с., к.т.н.

Козак Анастасия Константиновна¹, инженер.

Иванов Вячеслав Алексеевич¹, в.н.с., к.ф.-м.н.

Скворцова Нина Николаевна¹, гл.н.с., д.ф.-м.н.

¹ Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

² Российский университет дружбы народов.

Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6.

Статья поступила в редакцию 1.05.2024

После доработки 15.05.2024

Принята к публикации 27.05.2024

Шифр научной специальности: 1.3.9

© Князев А. В., Летунов А. А., Логвиненко В. П., Воронова Е. В., Борзосеков В. Д., Степахин В. Д., Соколов А. С., Козак А. К., Иванов В. А., Скворцова Н. Н., 2024

Данная работа посвящена исследованию свечения плазмы микроволнового разряда, возбуждаемого в воздухе в смеси порошков магния Mg и двуокиси титана TiO₂ в области длин волн 270–390 нм с целью регистрации и последующего анализа атомарных и ионных линий магния и титана для определения электронной температуры плазмы в разряде, характера термодинамических и плазмохимических процессов.

Экспериментальная установка и методы измерения

Эксперименты выполнялись в плазмохимическом реакторе, в котором на кварцевой пластине внутри кварцевого цилиндра диаметром около 20 см размещалась тщательно перемешанная смесь порошков Mg (5 % по массе) и двуокиси титана TiO₂ в виде слоя толщиной около 1 см. Возбуждение микроволнового разряда в смеси мелкодисперсных материалов в реакторе проводится с использованием мощного импульсного излучения гиротрона с характерными параметрами – частота 75 ГГц, импульсная мощность до 0,5 МВт, длительность импульса до 8 мс. Подробное описание экспериментального стенда с плазмохимическим реактором и комплексом диагностик приведено в [10]. На рисунке 1 представлена принципиальная схема данного эксперимента.

Микроволновое излучение гиротрона (P1) подается через кварцевую пластину снизу на смесь порошков (5). При превышении пороговых условий по мощности и длительности микроволнового импульса гиротрона в слое порошков и над его поверхностью появляется яркое свечение, кроме того, с помощью видеокамеры регистрируется множество светящихся микрочастиц [14, 20–23].

Для проведения исследований процессов, происходящих в реакторе, был создан специальный диагностический комплекс, включающий спектральные, микроволновые и видео диагностики, работа и характеристики которых подробно описаны в [24]. С помощью данного диагностического комплекса получены данные о величине поглощения микроволнового излучения в порошке, разлете частиц, динамике температур нижней и верхней поверхностей смеси порошков. Спектральные

измерения образующейся плазмы проводились приборами AvaSpec (табл. 1), которые много раз за время разряда регистрируют свечение в широком диапазоне длин волн от 219 нм до 920 нм, что позволило регистрировать линии как нейтральных атомов исходных компонентов, так и ионов.

Полуширины аппаратных функций всех использованных спектральных приборов составляли во всем диапазоне измеряемых длин волн не более трех размеров пикселя линейного детектора. Для возможности регистрации полного спектрального диапазона для одного направления наблюдения с возможностью сравнения амплитуд, спектрометры могли подсоединяться к одному объективу через волоконные разветвители с двумя или тремя выходными световодами. Граничные участки спектров приборов имели перекрытия, достаточные для амплитудной сшивки спектров. Спектрометры калибровались паспортизован-

ным источником Avantes, в состав которого входили галогенная и дейтериевая лампы. С помощью этого источника тестировалось пропускание световодов, объективов и элементов реактора, через которые проходило регистрируемое свечение. Все это давало возможность в широком спектральном диапазоне количественно анализировать как эмиссию атомных и ионных линий, так и молекулярных полос, а также тепловое излучение нагретой поверхности порошкового слоя.

Наши многочисленные эксперименты показали, что для стабильного возбуждения микроволнового разряда в состав смеси порошка должен входить металл. При этом требуется различное процентное содержание для разных металлов, например, при мощности микроволнового излучения около 400 кВт минимальное содержание металлического порошка титана по массе составляет 10 % [14], а для магния – 3 % [12].

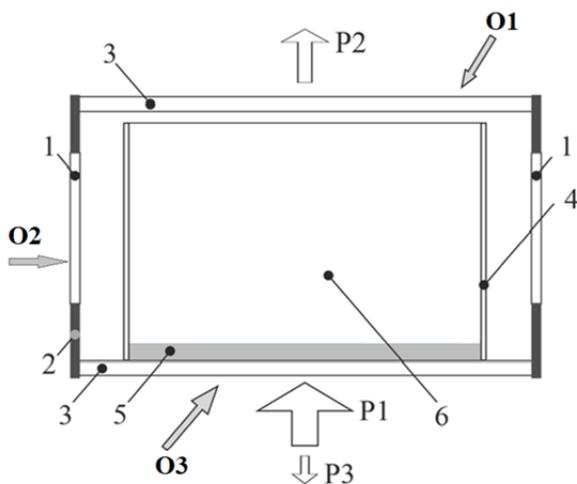


Рис. 1. Плазмохимический реактор: 1 – кварцевые диагностические окна; 2 – корпус реактора; 3 – кварцевые окна для ввода и вывода излучения гиротрона; 4 – кварцевый цилиндр, ограничивающий боковой разлет порошка и попадание его в систему откачки и напуска газа; 5 – слой порошка на дне реактора; 6 – область разряда; P1, P2, P3 – падающий, прошедший и отраженный СВЧ-лучи; O1, O2, O3 – позиции микрообъективов с волоконными световодами, ведущими к спектрометрам. Направления стрелок указывают на области свечения: O1 – излучение разряда, исходящее из всего объема реактора, включая нагретый порошок; O2 – излучение из объема над порошком, O3 – излучение с нижней поверхности порошка

Таблица 1

Спектральные приборы диагностического комплекса, которые использовались в описываемых экспериментах

Название прибора	Входная щель, мкм	Число пикселей линейки детектора	Средняя спектральная ширина пикселя, нм	Среднее оптическое разрешение, нм	Спектральный диапазон, нм
Ava Spec-3648-USB2	10	3648	0,15	0,45	371–920
StarLine AvaSpec-ULS2048CL-EVO	10	2048	0,11	0,3	517–748
AvaSpec-DUAL	10	4094	0,04	0,12	219–381
	10	4094	0,035	0,1	379–521

Для измерения поглощения микроволнового излучения при возбуждении разрядов в порошках использовалась схема расположения диагностических детекторов, описанная в работе [25]. Для таких разрядов характерно, что сигнал детектора, регистрирующего прошедшее через реактор микроволновое излучение, через 1,5 мс после начала микроволнового импульса падает практически до нуля, что может свидетельствовать о сильном поглощении микроволнового излучения в разряде. На рисунках 2 и 3 приведены характерные сигналы вводимого в реактор микроволнового

излучения и сигнала, прошедшего через разряд, возбуждаемый в смеси порошков. Привязка времени на графиках соответствует стандартной диаграмме работы гиротронного комплекса, начиная с момента запуска управляющего сигнала.

Во время микроволновых разрядов на этой смеси порошков регистрировались оптические спектры как в течение импульса гиротрона, так и после его окончания. Были проведены 4 серии повторяющихся экспериментов при одних и тех же условиях по режиму работы гиротрона, в каждой серии по 8 импульсов гиротрона.

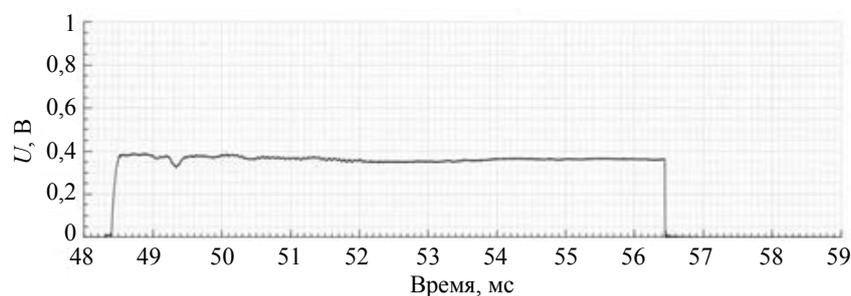


Рис. 2. Показания датчика микроволнового излучения на входе в реактор

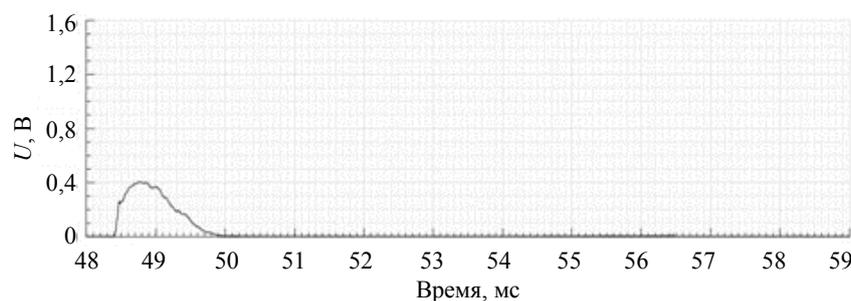


Рис. 3. Показания датчика микроволнового излучения на выходе из реактора при возбуждении разряда

Результаты эксперимента и обсуждение

Спектрометры AvaSpec-DUAL позволяли проводить измерения свечения плазмы разряда в двух спектральных диапазонах: 219–381 нм и 379–521 нм. В диапазоне длинноволнового спектрометра этого прибора измерение спектральных линий титана осложнялось наличием молекулярного спектра синтезированного в разряде монооксида титана TiO [11]. В диапазоне коротковолнового спектрометра полосы молекул оксида титана TiO отсутствуют, что значительно улучшает условия регистрации атомных и ионных линий из плазмы в этом диапазоне длин волн. Появление молекулярного спектра монооксида TiO вызвано плазмохимическими процессами в микроволновом разряде. На рисунке 4 приведены два спектра с молекулярными полосами,

измеренными снизу реактора (коричневый) (см. рис. 1, объектив O3) и над поверхностью порошка (O2) (голубой). Измерения были проведены одним и тем же спектрометром, в одинаковых по составу порошках и импульсах микроволнового излучения с одинаковыми параметрами, что делает их сравнение правомерным. Такое наблюдение молекулярных полос позволяет предположить, что химические реакции протекают по большей части над поверхностью порошковой смеси Mg + TiO₂ в объеме реактора.

Эксперименты с разрядами в порошках, содержащими оксид титана и металлический магний, показали, что наиболее информативными являются спектры самого коротковолнового спектрометра, в основном это диапазон 270–390 нм (рис. 5). В первом спектре после начала микроволнового пробоя, в интервале

0,5–1,5 мс после начала микроволнового импульса, регистрируются линии как атомов, так и ионов магния. На рисунке 5 показаны два

участка спектра с линиями атомов и ионов магния, измеренные в моменты времени около 1,5 мс от начала микроволнового импульса.

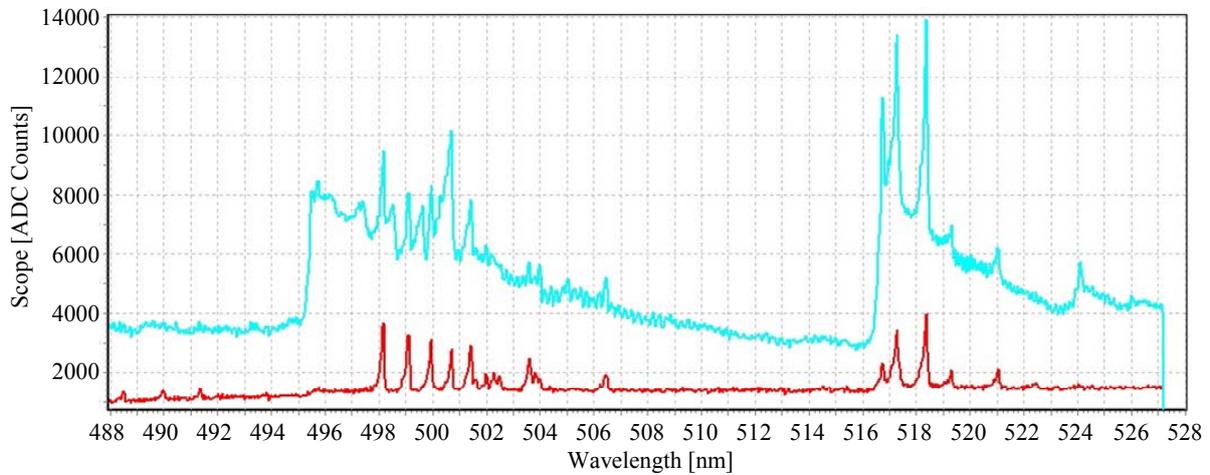


Рис. 4. Участок спектра длинноволнового канала прибора AvaSpec-DUAL. Коричневый – спектр свечения, регистрируемого снизу реактора (см. O3 на рис. 1); голубой – спектр свечения, регистрируемый сбоку реактора (см. O2 на рис. 1)

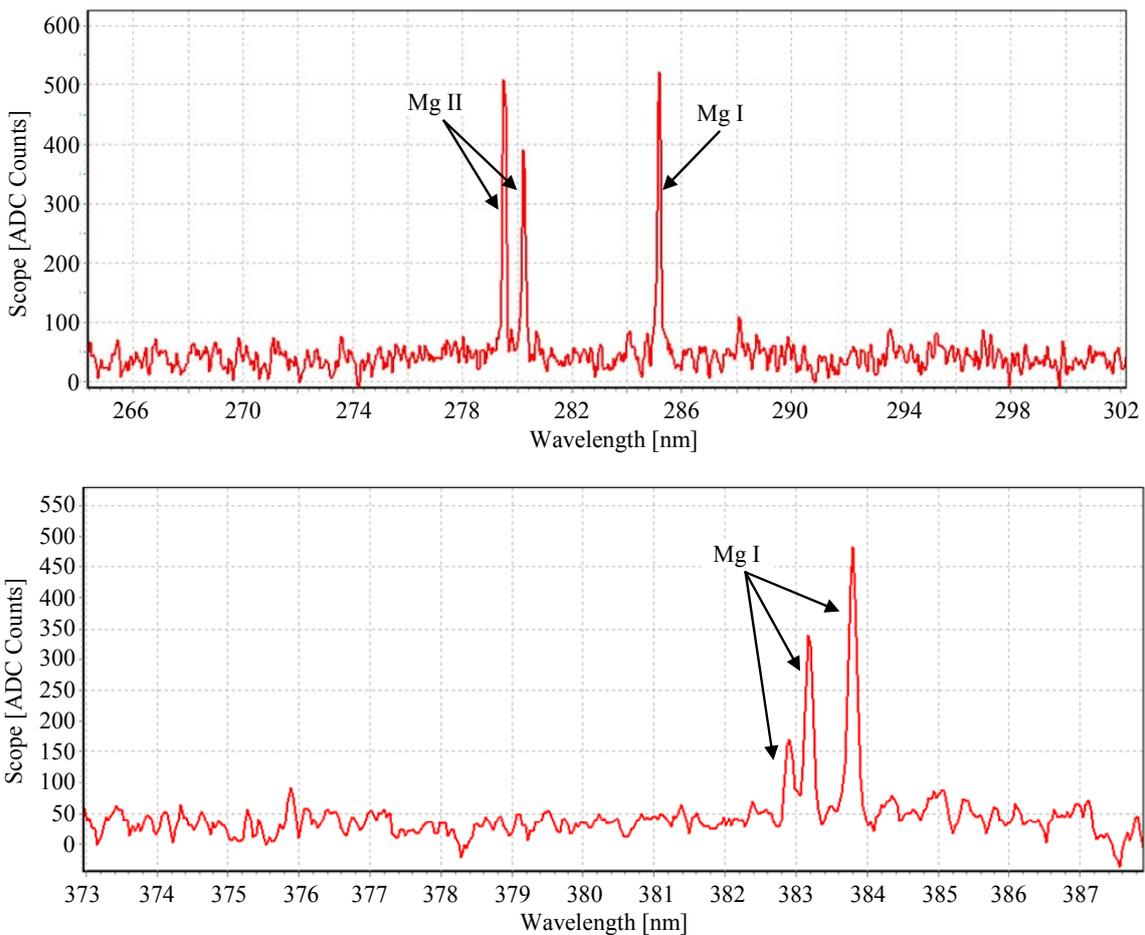


Рис. 5. Участки спектра с линиями нейтрального атома магния Mg I и однократно ионизованного иона магния Mg II, в интервале длин волн 264–302 нм (вверху) и в интервале 373–388 нм (внизу). Регистрация велась коротковолновым спектрометром из комплекса AvaSpec-DUAL через объектив O2 (рис. 1), с экспозицией в интервале 0,5–1,5 мс от начала микроволнового импульса. По вертикальной оси отложено число отсчетов АЦП спектрометра

Далее по времени резко нарастают по интенсивности линии ионов титана. Следует отметить, что в нашем спектральном диапазоне регистрировалось значительно большее число линий иона титана, чем линий его атома.

В таблице 2 приведены справочные данные из базы NIST Atomic Spectra Database [26], обнаруженные нами в микроволновых разрядах линии атомов и ионов магния.

На протяжении наиболее активной фазы микроволнового разряда, от начала свечения

до окончания импульса микроволнового излучения, интенсивность линий ионов магния изменяется не более чем в 2 раза (рис. 6).

В том же импульсе микроволнового излучения в регистрируемых спектрах свечения плазмы, собираемого с помощью того же микрообъектива, направленного на смесь порошков снизу на подложку реактора (O3 на рис. 1), в другом спектральном диапазоне, было обнаружено большое количество линий ионов титана Ti II (рис. 7).

Таблица 2

Параметры зарегистрированных линий атомов магния Mg I и ионов Mg II магния в микроволновом разряде в смеси порошков Mg + TiO₂

Ион, атом	Длина волны λ , нм	Вероятность перехода, A	Энергия верхнего уровня перехода, E , см ⁻¹
Mg II	279,5528	$2,60 \times 10^8$	35 760,88
Mg II	280,2704	$2,57 \times 10^8$	35 669,31
Mg I	285,2127	$4,91 \times 10^8$	35 051,26
Mg I	382,93549	$8,99 \times 10^7$	47 957,06
Mg I	383,22996	$6,74 \times 10^7$	47 957,06
Mg I	383,23037	$1,21 \times 10^8$	47 957,03
Mg I	383,82918	$1,61 \times 10^8$	47 957,05
Mg I	383,82943	$4,03 \times 10^7$	47 957,03

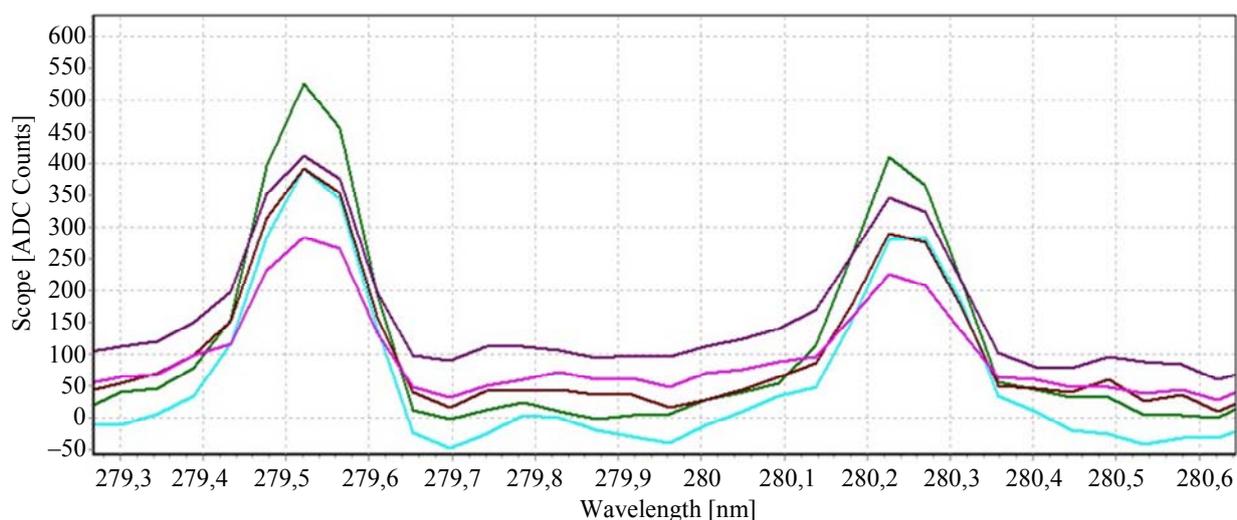


Рис. 6. Дублет иона Mg II – 279,55, 280,27 нм в 5-и спектрах подряд в течение одного микроволнового импульса. Временной интервал между началом экспозиции соседних кадров составлял 1 мс, время экспозиции – 0,5 мс. По горизонтали – длины волн в спектральном диапазоне 279–280 нм, по вертикали – интенсивность регистрируемого излучения в отсчетах АЦП

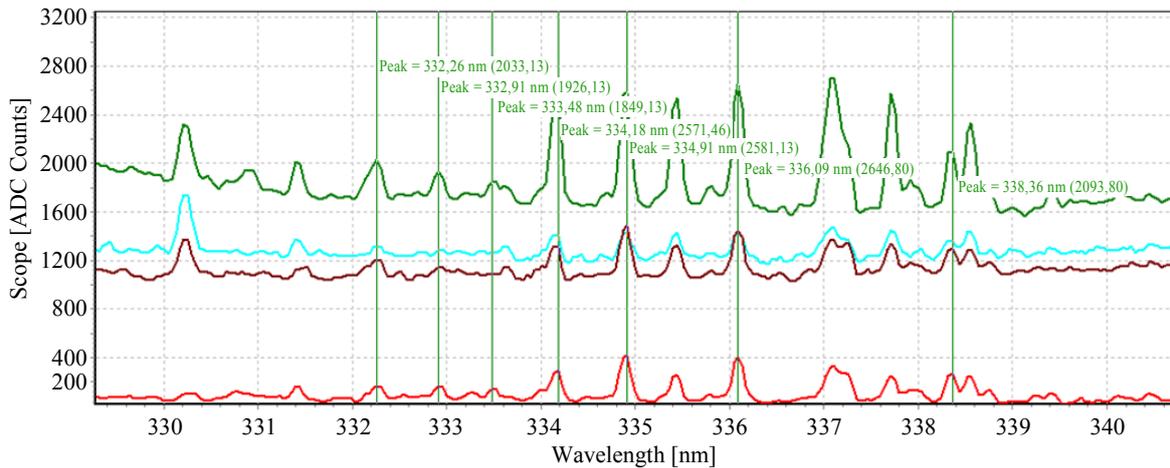


Рис. 7. Участок спектра в диапазоне длин волн 330–340 нм с отмеченными вертикальными чертами линиями ионов титана $Ti II$: красный спектр – время экспозиции 0,3–0,8 мс от начала микроволнового импульса, зелёный спектр – время 1,5–2,0 мс от начала микроволнового импульса, салатовый – 2,7–3,2 мс, коричневый – 3,9–4,4 мс. Спектры снимались снизу, микрообъектив ОЗ (рис. 1). Линии наблюдаются на фоне теплового излучения порошка. *Числами при зеленых вертикальных чертах обозначены значения длин волн линий, в скобках указаны их зарегистрированные амплитуды в отсчетах АЦП спектрометра

На рисунке 8а показаны два спектра, зарегистрированные через 1,5 мс и 2,7 мс после начала микроволнового импульса, с помощью микрообъектива, направленного на смесь порошков сбоку (О2 на рис. 1), на которых наблюдается сначала увеличение интенсивности линий иона титана в течение первых 4 мс действия импульса микроволнового излучения (рис. 8а), а затем снижение интенсивности свечения в течение 5–7 мс (рис. 8б).

Свечение порошка, регистрируемого снизу (см. рис. 1 ОЗ), продолжается и после окончания микроволнового излучения, и, как правило, не превышало двух длительностей импульсов излучения гиротрона. Это указывает на то, что внутри смеси порошков происходят экзотермические реакции.

В таблицах 3 и 4 приведены списки зарегистрированных линий однозарядных ионов и атомов титана.

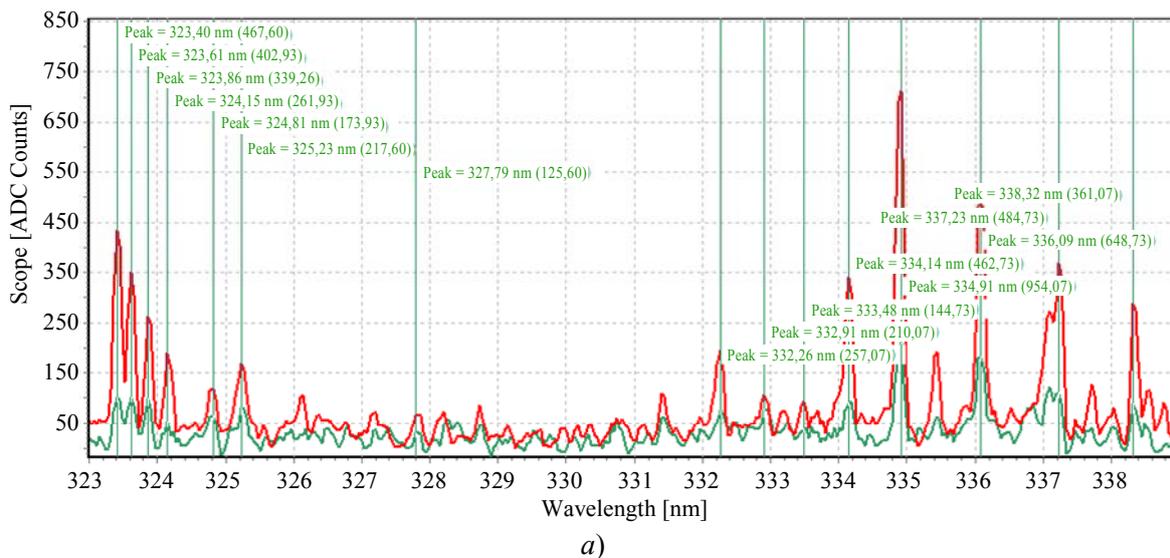


Рис. 8. Участок спектра с линиями однозарядных ионов титана $Ti II$ в интервале длин волн 323–339 нм, снятый сбоку, через микрообъектив О2 (рис. 1). а) – Зеленым цветом показан спектр, измеренный 0,4 мс от начала микроволнового импульса, красным цветом – 2,1 мс от начала микроволнового импульса.

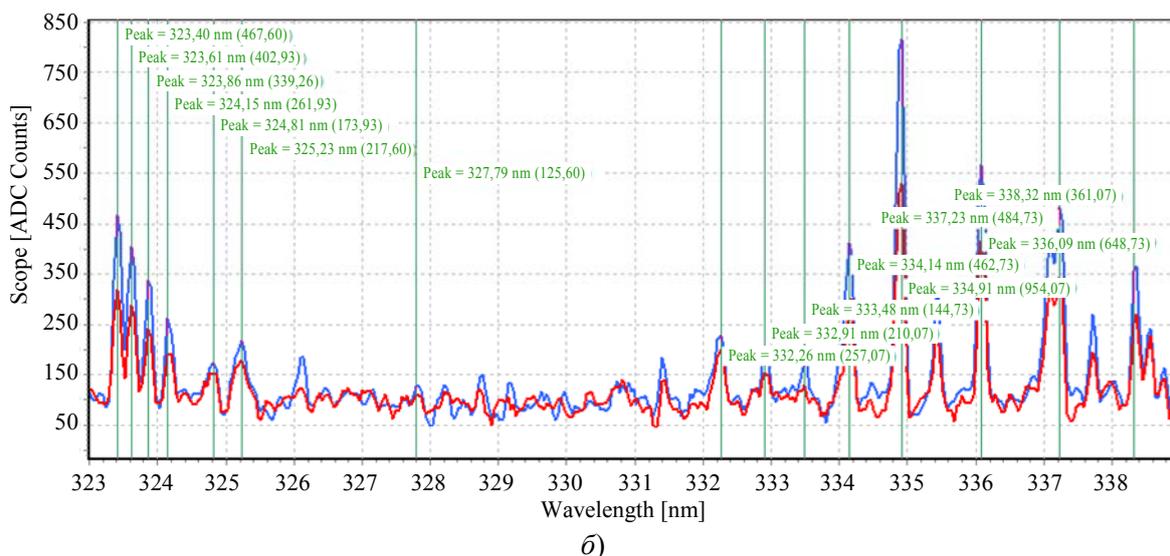


Рис. 8. Окончание. б) Синяя линия – момент времени 5,5 мс от начала микроволнового импульса, красная линия – момент времени 7,2 мс от начала микроволнового импульса (см. также примечание к рис. 7)

Таблица 3

Зарегистрированные линии однозарядных ионов титана (Ti II) с характеристиками уровней переходов из NIST [26]

λ , длина волны, нм	g^*A , суммарная вероятность перехода	Точность приводимой вероятности перехода*	E_i , энергия нижнего уровня, эВ	E_k , энергия верхнего уровня, эВ	E_k , см ⁻¹
306,6218	$1,81 \times 10^8$	V+	0,011669	4,054	32698
306,6346	$1,39 \times 10^8$	V+	0	4,042	32603
307,2107	$1,70 \times 10^8$	V+	0,027984	4,063	32767
307,5224	$5,36 \times 10^8$	V+	0,011669	4,042	32603
307,8644	$8,04 \times 10^8$	V+	0,027984	4,054	32698
308,8026	$1,20 \times 10^9$	V+	0,048781	4,063	32767
316,2566	$2,79 \times 10^8$	V+	0,134815	4,054	32698
316,8518	$4,17 \times 10^8$	V+	0,150744	4,063	32767
320,25341	$7,620 \times 10^8$	V+	1,079973	4,95	39927
323,4515	$1,71 \times 10^9$	V+	0,048781	3,881	31301
323,6572	$1,10 \times 10^9$	V+	0,027984	3,858	31114
323,9037	$7,56 \times 10^8$	V+	0,011669	3,838	30959
323,9661	$4,04 \times 10^8$	V+	1,08416	4,91	39603
324,1983	$5,88 \times 10^8$	V+	0	3,823	30836
324,8598	$1,470 \times 10^9$	V+	1,242917	5,058	40798
325,1908	$1,64 \times 10^8$	V+	0,011669	3,823	30836
325,2906	$2,06 \times 10^8$	V+	0,027984	3,838	30959
327,8919	$3,53 \times 10^8$	V+	1,08416	4,864	39233

Окончание табл. 3

λ , длина волны, нм	g^*A , суммарная вероятность перехода	Точность приводимой вероятности перехода*	E_i , энергия нижнего уровня, эВ	E_k , энергия верхнего уровня, эВ	E_k , см ⁻¹
332,2934	$4,78 \times 10^8$	B+	0,150744	3,881	31301
332,9454	$3,280 \times 10^8$	B+	0,134815	3,858	31114
333,5191	$2,270 \times 10^8$	B+	0,12199	3,838	30959
334,1874	$1,34 \times 10^9$	B+	0,57388	4,283	34543
334,9033	$1,61 \times 10^9$	B+	0,60724	4,308	34749
334,9402	$2,02 \times 10^9$	C+	0,027984	3,749	30241
336,1212	$1,58 \times 10^9$	C	0,011669	3,716	29968
337,2793	$1,13 \times 10^9$	B+	0	3,687	29735
338,3758	$8,34 \times 10^8$	B+	1,581823	3,663	29544
374,1638	$4,08 \times 10^8$	B+	0,57388	4,895	39477
375,9292	$7,50 \times 10^8$	C	0,011669	3,904	31491
376,132	$7,20 \times 10^8$	A	0	3,869	31208

* Буква **A** означает точность не хуже 3 %. **B+** – не хуже 7 %. **C+** – не хуже 18 %, а **C** – не хуже 25 %.

Таблица 4

Зарегистрированные линии атомов титана (Ti I) с характеристиками уровней переходов из NIST [26]

λ , длина волны, нм	g^*A , суммарная вероятность перехода	Точность приводимой вероятности перехода*	E_i , энергия нижнего уровня, эВ	E_k , энергия верхнего уровня, эВ	E_k , см ⁻¹
294,8242	$6,50 \times 10^8$	C	0,021094	4,225209	34 078,61
318,6451	$5,60 \times 10^8$	C	0	3,889856	31 373,81
319,1993	$7,60 \times 10^8$	C	0,021094	3,904197	31 489,48
319,9915	$1,00 \times 10^9$	C	0,047966	3,921458	31 628,69
334,1874	$4,60 \times 10^8$	C	0	3,708955	29 914,74
335,4634	$6,20 \times 10^8$	C	0,021094	3,715941	29 971,09
337,0434	$2,30 \times 10^8$	C	0	3,677526	29 661,25
337,1452	$7,90 \times 10^8$	C	0,047966	3,724382	30 039,17
337,7575	$3,40 \times 10^8$	C	0,021094	3,690845	29 768,67
338,5941	$3,50 \times 10^8$	C	0,047966	3,708651	29 912,29
363,5463	$6,36 \times 10^8$	A	0	3,409439	27 498,98
364,2674	$8,06 \times 10^8$	A	0,021094	3,423784	27 614,68
365,3495	$9,56 \times 10^8$	A	0,047966	3,440578	27 750,13
372,9807	$2,46 \times 10^8$	A	0	3,323201	26 803,42
374,106	$3,37 \times 10^8$	A	0,021094	3,334299	26 892,94
375,2859	$5,23 \times 10^8$	A	0,047966	3,350755	27 025,66
378,6043	$4,20 \times 10^8$	D	0,899549	4,173389	33 660,65

* Буква **A** означает точность не хуже 3 %. **C** – не хуже 25 %. **D** – не хуже 50 %.

Ниже, на рисунке 9, приведен график в бoльцмановских координатах для линий атомов Ti I, где по горизонтали – данные из таблицы 4 (энергия верхнего уровня перехода в см⁻¹), а по вертикали – величина, зависящая от интенсивности линии (см. подпись к рисунку). Аналогичный график для линий ионов Ti II приведён на рисунке 10. Если разрешение спектрометра не позволяло отделить какую-то линию от любой ближайшей, такие линии не отражались на графиках и не использовались в расчётах. Используемые для расчетов линии выделены в таблице цветом.

На рисунках 9 и 10 представлены бoльцмановские графики для вошедших в расчет линий атомов (9) и ионов (10). В них приведены прямые линейной аппроксимации и расчетные достоверности R² [27] этих аппроксимаций, автоматически рассчитанные в программе Excel (формула 1)

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2}{\sum_{i=1}^n f^2(x_i) - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n f(x_i) \right)^2} \quad (1)$$

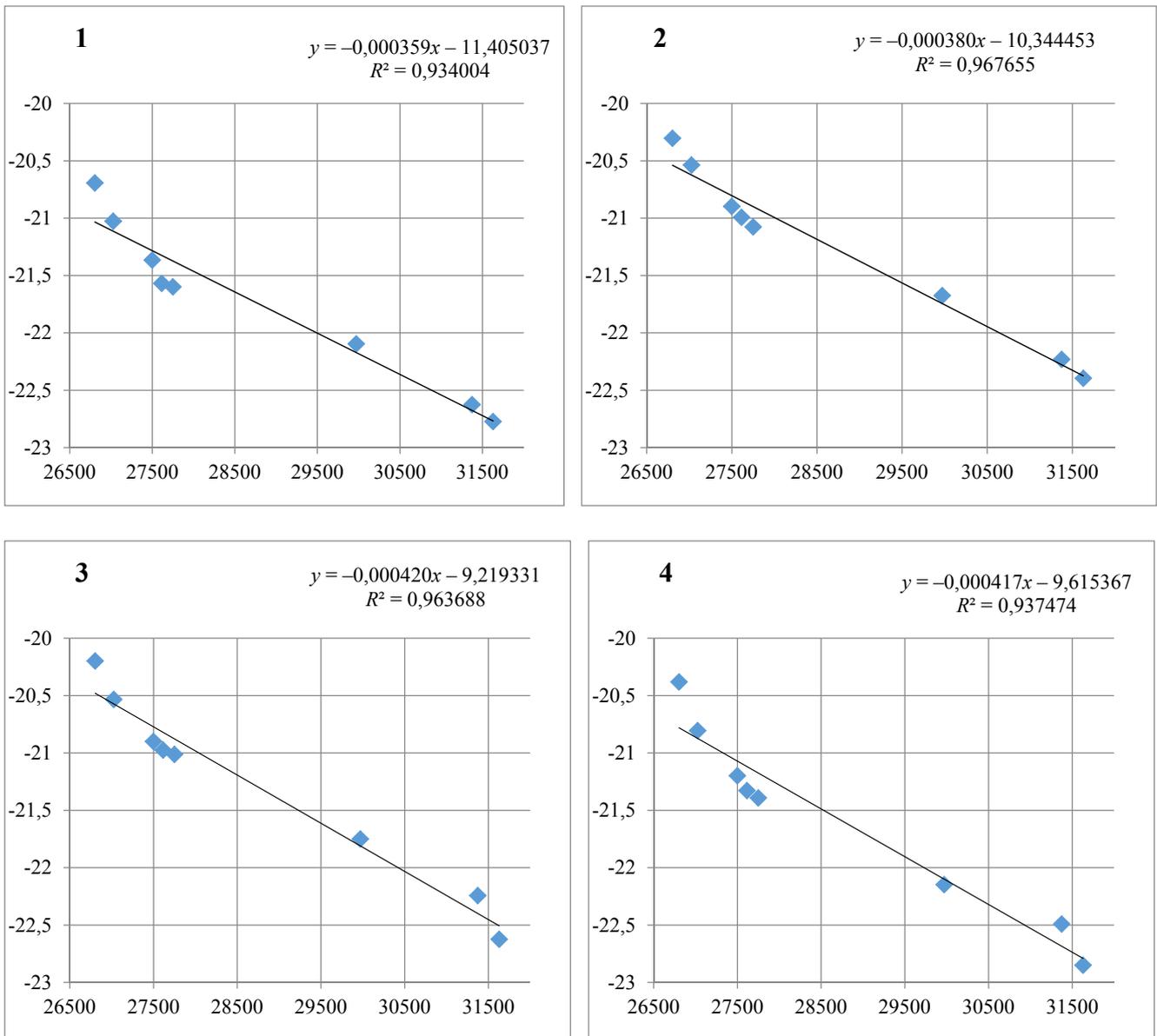


Рис. 9. Бoльцмановские графики по линиям нейтрального титана (Ti I).

По вертикальной оси отложена величина $y = \ln \left(\frac{I\lambda}{A_{ki}g_k} \right)$, где I – интенсивность линии, λ – длина волны, а в знаменателе – A_{ki}g_k произведение вероятности перехода и степени вырождения. По горизонтальной оси – энергия верхнего уровня перехода в см⁻¹

Уравнения сверху рисунков задают прямые линейной аппроксимации, величина R^2 – её достоверность. По горизонтальной оси – энергия верхнего уровня линии в см^{-1} . Каждая точка соответствует одной линии спектра. Графики относятся к четырем последовательным кадрам, снятым в УФ-диапазоне с экспозицией 1 мс и находящимся по времени в пределах импульса гиротрона.

В бoльцмановских координатах электронная температура соответствует углу наклона линейной аппроксимации, проведенной по па-

раметрам соответствующей линии. Вычисления производились по формуле (2) из [28]

$$B = \frac{N(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad (2)$$

$$T(K) = -1,44 / B$$

где x_i – координаты точки по горизонтальной оси, y_i – координаты по вертикальной оси, N – количество точек.

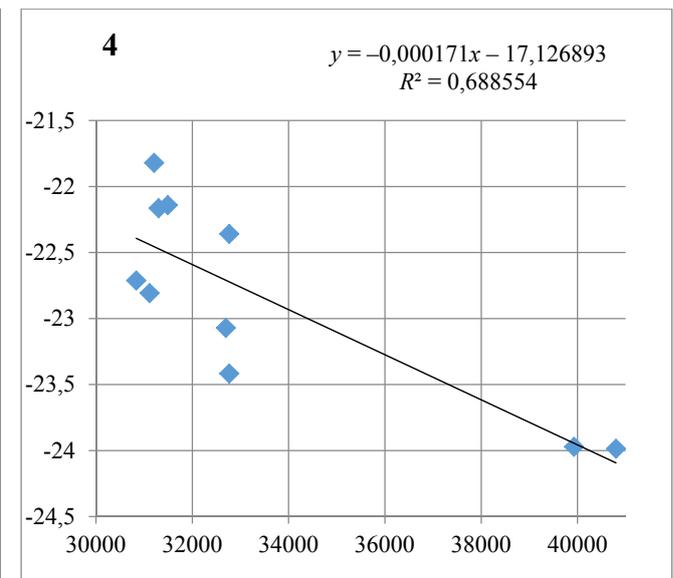
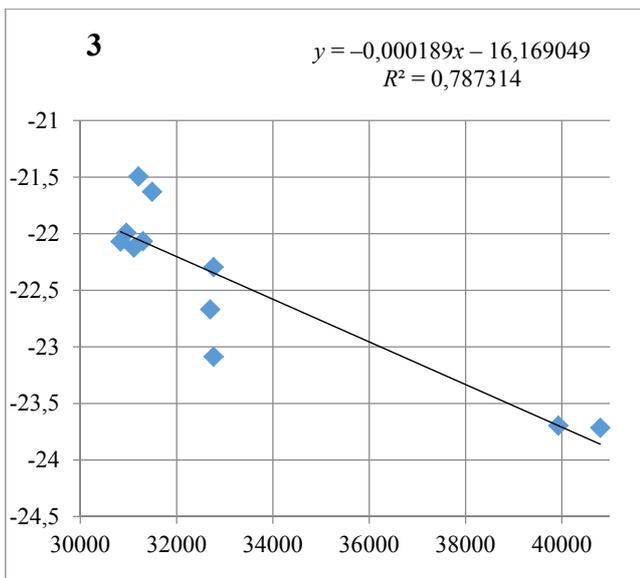
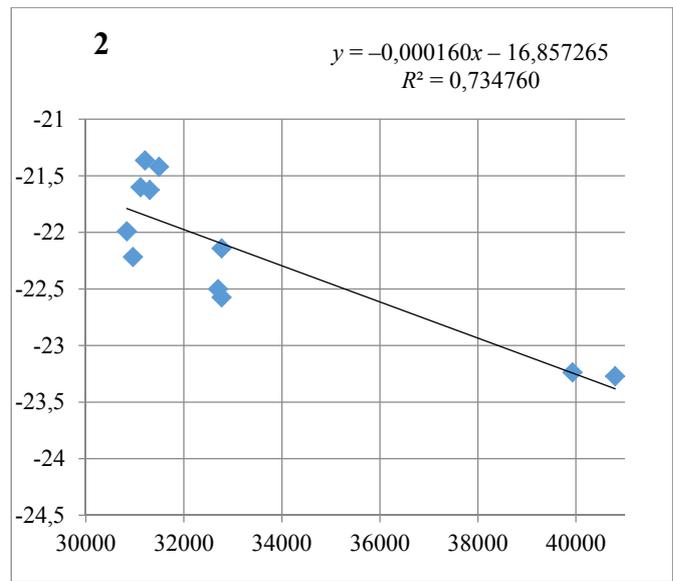
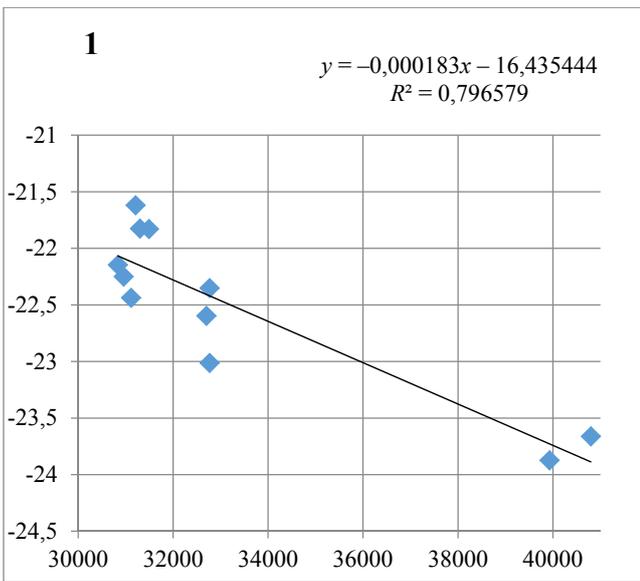


Рис. 10. Больцмановские графики, составленные по линиям иона титана (Ti II). См. подпись к рис. 9

По приведённым значениям достоверности и непосредственно по графикам видно, что линии нейтрального титана хорошо удо-

влетворяют бoльцмановскому закону (с учётом погрешностей измерения), а линии его иона – нет.

Таблица 5

Электронные температуры, полученные по линиям нейтрального титана (Ti I)

Номер спектра на рис. 9	Время экспозиции от начала импульса СВЧ	Температура, T , К	Погрешность, ΔT , К	Достоверность линейной аппроксимации, R^2
1	2,1–3,1	3700	400	0,93
2	3,8–4,8	3500	300	0,96
3	5,5–6,5	3000	300	0,97
4	7,2–8,2	3100	400	0,94

Выполнение критерия частичного ЛТР, а так же хорошая линейность бальмеровских графиков для атомов титана, позволяют считать полученные из этих графиков температуры хорошей оценкой электронных температур в разряде.

Электронные температуры, полученные из графиков рисунка 9, приведены в таблице 5.

О наличии ЛТР можно судить по электронной плотности, определяемой из уширения Бальмеровских линий атома водорода. Водород в большинстве исследуемых порошков является случайной неконтролируемой примесью. В экспериментах с порошками $TiO_2 + 5\% Mg$ бальмеровские линии водорода не были зарегистрированы, даже на спектрометрах низкого разрешения. Исходя из совокупности данных по разрядам в воздухе при атмосферном давлении [20] и более широких по охвату материалов данных готовящейся к печати статьи, в этом случае можно ожидать плотности в диапазоне $2-6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Подставляя среднюю электронную плотность $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и полученную среднюю электронную температуру 0,3 эВ получаем точное «попадание» в границу полного ЛТР и запас 4,5 для частичного. Этот запас важен, учитывая приблизительность как наших оценок, так полученных Гримом [29] и приведенных Лохте-Хольтгревеном [22] критериев. В то же время для иона титана, график по линиям которого приведён на рисунке 10, те же значения электронной плотности недостаточны для частичного ЛТР.

Существенно, что при величинах электронных температур плазмы ($T_e \sim 0,3 \text{ эВ}$), которые более чем на порядок меньше энергии ионизации атомов титана ($E_i = 6,82 \text{ эВ}$), значения интенсивностей линий ионов титана и его атомных линий со сходными величинами суммарных вероятностей переходов и энерги-

ями верхних уровней (см. табл. 3 и 4) оказались сравнимы. То же видно и по магнию (см. табл. 2). Это и низкие достоверности линейных трендов бальмеровских графиков для иона титана подтверждает сильную неравновесность плазмы в микроволновом разряде в порошках. Высокие заселенности ряда верхних уровней ионов титана, возможно, связаны с их образованием в ходе идущих в разряде плазмохимических процессов.

Заключение

При воздействии микроволнового излучения мощностью 300–400 кВт на смесь порошков металлического магния Mg и двуокиси титана TiO_2 в воздухе наблюдается разряд с образованием плазмы как в порошке, так и над его поверхностью. Экспериментально обнаружено свечение в микроволновых разрядах линий нейтральных атомов магния Mg I и атомов титана Ti I, а также линий соответствующих ионов Mg II и Ti II. В низкотемпературной плазме микроволнового разряда в порошках и над ними по интенсивным линиям атомов титана определена электронная температура плазмы, величина которой оказалась в интервале значений 0,2–0,4 эВ. При этих параметрах происходит развитие плазмохимических процессов, в частности, с образованием молекул монооксида титана – TiO, в основном над поверхностью смеси порошков.

Сравнимость интенсивностей атомных линий и линий однозарядных ионов титана при невысоких значениях электронных температур ($T_e \sim 0,3 \text{ эВ}$), которые более чем на порядок меньше энергии ионизации атомов титана ($E_i = 6,82 \text{ эВ}$), указывает на значительную неравновесность плазмы в микроволновом разряде. Высокие заселенности ряда верхних уровней ионов титана, возможно, связаны с их

образованием в ходе идущих в разряде плазмохимических реакций.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание ГЗ БВ10-2024) в рамках федерального проекта «Разработка технологий управляемого термоядерного синтеза и инновационных плазменных технологий» в рамках комплексной программы Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года (НИР 2021–2024 гг. «Изучение инновационного синтеза микро- и наночастиц с контролируемым составом и структурой на основе микроволнового разряда в гиротронном излучении»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. – М.: «Наука», 1975.
2. Лебедев Ю. А. / Введение в плазмохимию. https://www.isuct.ru/conf/plasma/LECTIONS/Lebedev_lecture.html (дата обращения: 14.03.2024)
3. Boron Science. New technologies and Applications / Ed. N. S. Hosmane. – CRC Press. Taylor and Francis Group. – New York, 2012.
4. Ивановский А. Л. / Успехи химии. 2002. Т. 71. № 3. С. 203.
5. Vikharev A. L., Gorbachev A. M., Kozlov A. V., Koldanov V. A., Litvak A. G., Ovechkin N. M., Radishev D. B., Vykov Yu. V., Caplan M. / Diamond and related materials. 2006. Vol. 15. P. 502. doi: 10.1016/j.diamond.2005.10.044
6. Vykov Yu., Ereemeev A., Glyavin M., Kholoptsev V., Luchinin A., Plotnikov I., Denisov G., Bogdashev A., Kalyanova G., Semenov V., Zharova N. / IEEE Trans. Plasma Sci. 2004. Vol. 32. Is. 1. P. 67. doi: 10.1109/TPS.2004.823904
7. Быков Ю. В., Егоров С. В., Еремеев А. Г., Плотников И. В., Рыбаков К. И., Сорокин А. А., Холонец В. В. / Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 402.
8. Artem'ev K. V., Batanov G. M., Berezhet'skaya N. K., Davydov A. M., Kossyi I. A., Nefedov V. I., Sarksyian K. A., Kharchev N. K. / IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 2017. Vol. 907. P. 012022. doi: 10.1088/1742-6596/907/1/012022
9. Артемьев К. В., Батанов Г. М., Бережецкая Н. К., Борзосеков В. Д., Давыдов А. М., Кончечков Е. М., Косский И. А., Сарксян К. А., Степахин В. Д., Харчев Н. К. / Физика плазмы. 2021. Т. 47. № 1. С. 88.
10. Batanov G. M., Borzosekov V. D., Golberg D., Iskhakova L. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Kharchev N. K., Letunov A. A., Malakhov D. V., Milovich F. O., Obratsova E. A., Petrov A. E., Ryabikina I. G., Sarksyian K. A., Stepakhin V. D., Skvortsova N. N. / J. Nanophoton. 2016. Vol. 10. P. 012520. doi: 10.1117/1.JNP.10.012520
11. Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Malakhov D. V., Sorokin A. A., Batanov G. M., Borzosekov V. D., Glyavin M. Yu., Kolik L. V., Konchekov E. M., Letunov A. A., Petrov A. E., Ryabikina I. G., Sarksyian K. A., Sokolov A. S., Smirnov V. A., Kharchev N. K. / Radiophysics and Quantum Electronics. 2016. Vol. 58. Is. 9. P. 701.
12. Скворцова Н. Н., Степахин В. Д., Борзосеков В. Д., Сорокин А. А., Малахов Д. В., Качмар В. В., Колик Л. В., Кончечков Е. М., Гусейн-заде Н. Г., Ахмадуллина Н. С., Воронова Е. В., Шишилов О. Н. / Физика плазмы. 2023. Т. 49. № 1. С. 75.
13. Козак А. К., Петров А. Е., Поздняков Д. О., Соколов А. С. / Инженерная физика. 2023. № 6. С. 3–13. doi: 10.25791/infizik.6.2023.1333
14. Akhmadullina N. S., Skvortsova N. N., Obratsova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Letunov A. A., Konovalov A. A., Kargin Yu. F., Shishilov O. N. / Chem. Phys. 2019. Vol. 516. P. 63. doi:10.1016/j.chemphys.2018.08.023
15. Скворцова Н. Н., Малахов Д. В., Степахин В. Д., Майоров С. А., Батанов Г. М., Борзосеков В. Д., Кончечков Е. М., Колик Л. В., Летунов А. А., Образцова Е. А., Петров А. Е., Поздняков Д. О., Сарксян К. А., Сорокин А. А., Укрюков Г. В., Харчев Н. К. / Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 4. С. 240.
16. Батанов Г. М., Бережецкая Н. К., Косский И. А., Магунов А. Н., Силаков В. П. / Журн. техн. физ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 119.
17. Батанов Г. М., Борзосеков В. Д., Кончечков Е. М., Косский И. А., Сарксян К. А., Малахов Д. В., Скворцова Н. Н., Степахин В. Д., Щербаков И. А. / Патент РФ № 2523471. Способ получения нанодисперсионных порошков нитрида бора и диборида титана. Зарегистрирован в государственном реестре РФ 26 мая 2014 г.
18. Скворцова Н. Н., Степахин В. Д., Малахов Д. В., Колик Л. В., Кончечков Е. М., Образцова Е. А., Соколов А. С., Сорокин А. А., Харчев Н. К., Шишилов О. Н. / Патент РФ № 2727958. Способ получения облака заряженных частиц. Зарегистрирован в государственном реестре РФ 28 июля 2020 г.
19. Гусейн-заде Н. Г., Скворцова Н. Н., Степахин В. Д., Борзосеков В. Д., Малахов Д. В., Кончечков Е. М., Ахмадуллина Н. С., Шишилов О. Н., Флид В. Р. / Патент РФ № 2772704. Способ нанесения наночастиц металлов на поверхность керамических носителей с использованием микроволнового разряда. Зарегистрирован в государственном реестре РФ 24 мая 2022 г.
20. Летунов А. А., Князев А. В., Логвиненко В. П., Воронова Е. В., Харлачев Д. Е. / Сборник тезисов докладов I Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС. Звенигород, 2023. С. 257.
21. Князев А. В., Летунов А. А., Воронова Е. В., Логвиненко В. П. / Сборник тезисов докладов XLIX Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС. Звенигород, 2022. С. 202.
22. Методы исследования плазмы / под ред. В. Лохте-Хольтгревена. – М.: «Мир», 1971. С. 111–113.

23. Соколов А. С., Малахов Д. В., Скворцова Н. Н. / Инженерная физика. 2018. № 11. С. 3.
24. Соколов А. С., Ахмадулина Н. С., Борзосек-ков В. Д., Воронова Е. В., Гаянова Т. Э., Гусейн-заде Н. Г., Заклецкий З. А., Козак А. К., Малахов Д. В., Скворцова Н. Н., Степахин В. Д., Образцова Е. А., Шиши-лов О. Н. / Известия высших учебных заведений. Ра-диофизика. 2022. Т. 65. № 11. С. 927.
25. Укрюков Г. В., Малахов Д. В., Скворцова Н. Н., Сорокин А. А., Степахин В. Д. / Инженерная физика. 2017. № 2. С. 27.
26. NIST Atomic Spectra Database Lines Form [сайт]. URL: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (дата обращения: 21.10.2023).
27. Малышева Т. А. Численные методы и компью-терное моделирование лабораторный практикум по аппроксимации функций: учебно-методическое посо-бие ИТМО, Санкт-Петербург, 2016.
28. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. – М.: «Мир», 1985.
29. Грим Г. Спектроскопия плазмы. – М.: «Атом-издат», 1969. С. 125–130.

PACS: 52.25.Xz, 52.70.Ds

Radiation of atoms and ions of metals in the plasmachemical process initiated by the radiation of a powerful pulsed gyrotron in mixtures of magnesium and titanium oxide powders

A. V. Knayzev¹, A. A. Letunov¹, V. P. Logvinenko^{1,2}, E. V. Voronova¹, V. D. Borzosekov^{1,2}, V. D. Stepakhin¹, A. S. Sokolov¹, A. K. Kozak¹, V. A. Ivanov¹ and N. N. Skvortsova¹

¹ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov st., Moscow, 119991, Russia

² RUDN University
6 Miklukho-Maklaya st., Moscow, 117198, Russia

Received 1.05.2024; revised 15.05.2024; accepted 27.05.2024

Results are presented of spectroscopic measurements of the plasma radiation in microwave discharges in experiments on the synthesis of micro and nanosized catalytic structures under the action of powerful microwave radiation pulses produced by a gyrotron (the wave-length is 4 mm, the pulse duration is 2–8 ms, and the power is up to 500 kW) on the mixture of magnesium Mg and titanium oxide TiO₂ powders. The experiments were carried out in air. The radiation spectra of the microwave discharges were recorded by a set of AvaSpec spectrometers of different types in the wavelength range from 219 to 920 nm. Spectral lines of neutral atoms and singly ionized ions of magnesium and titanium were recorded. The characteristics of the spectral lines were studied during the microwave radiation pulse interaction with the powder mixture and after its end. The analysis of the obtained results showed that for titanium atoms, the condition of the local thermodynamic equilibrium (LTE) is fulfilled, which allows one to make reliable estimates of the electron temperature of the plasma, which ranges from 0.2–0.4 eV. At the same time, for titanium ions, the LTE condition is not fulfilled in the microwave discharge. The comparable intensities of the atomic and ionic titanium lines in the discharges at the electron temperature of 0.2–0.4 eV, which is more than one order of magnitude lower than the ionization potential of titan, show that the plasma of the microwave discharge in the powder mixture is strongly inhomogeneous. The bands of titanium monoxide TiO recorded in the radiation of the microwave discharge indicate that plasmachemical reactions occur in the discharge.

Keywords: gyrotron, microwave discharge in a mixture of metal and metal oxide powders, low-temperature plasma, synthesis of micro and nanoparticles, atomic, ionic and molecular spectra, plasma chemistry.

REFERENCES

- Polak L. S., Ovsyannikov A. A., Slovetskiy D. I. and Vurzel F. B., Theoretical and applied plasmachemistry, Moscow, Nauka, 1975.
- Levedev Yu. A. Introduction to plasmachemistry. https://www.isuct.ru/conf/plasma/LECTIONS/Lebedev_lecture.html (accessed on March 14, 2024).
- Boron Science. New technologies and Applications / Ed. N. S. Hosmane, CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2012.
- Ivanovskii A. L., Russ. Chem. Rev. **71** (3), 175–194 (2002). doi: 10.1070/RC2002v071n03ABEH000709
- Vikharev A. L., Gorbachev A. M., Kozlov A. V., Koldanov V. A., Litvak A. G., Ovechkin N. M., Radishev D. B., Bykov Yu. V. and Caplan M., Diamond and related materials **15**, 502 (2006). doi: 10.1016/j.diamond.2005.10.044
- Bykov Yu., Eremeev A., Glyavin M., Kholop-tsev V., Luchinin A., Plotnikov I., Denisov G., Bog-dashev A., Kalynova G., Semenov V. and Zharova N., IEEE Trans. Plasma Sci. **32** (1), 67 (2004). doi: 10.1109/TPS.2004.823904
- Bykov Y. V., Egorov S. V., Eremeev A. G., Plot-nikov I. V., Rybakov K. I., Sorokin A. A. and Kholop-tsev V. V., Tech. Phys. **63** (3), 391–397 (2018). doi: 10.1134/S1063784218030052
- Artem'ev K. V., Batanov G. M., Berezhetska-ya N. K., Davydov A. M., Kossyi I. A., Nefedov V. I., Sarksyian K. A. and Kharchev N. K., IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **907**, 012022 (2017). doi: 10.1088/1742-6596/907/1/012022
- Artem'ev K. V., Batanov G. M., Berezhetska-ya N. K., Borzosekov V. D., Davydov A. M., Konche-kov E. M., Kossyi I. A., Sarksyian K. A., Stepakhin V. D. and Kharchev N. K., Plasma Phys. Rep. **47** (1), 86–91 (2021). doi: 10.1134/S1063780X21010037
- Batanov G. M., Borzosekov V. D., Goldberg D., Iskhakova L. D., Kolik L. V., Konchekov E. M., Khar-chev N. K., Letunov A. A., Malakhov D. V., Milovich F. O., Obratsova E. A., Petrov A. E., Ryabikina I. G., Sark-sian K. A., Stepakhin V. D. and Skvortsova N. N., J. Nano-photon **10**, 012520 (2016). doi: 10.1117/1.JNP.10.012520
- Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Malakhov D. V., Sorokin A. A., Batanov G. M., Borzosekov V. D., Glya-vin M. Yu., Kolik L. V., Konchekov E. M., Letunov A. A., Petrov A. E., Ryabikina I. G., Sarksyian K. A., Soko-lov A. S., Smirnov V. A. and Kharchev N. K., Radiophys-ics and Quantum Electronics **58** (9), 701 (2016).
- Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Borzose-kov V. D., Sorokin A. A., Malakhov D. V., Kachmar V. V., Kolik L. V., Konchekov E. M., Gusein-zade N. G., Akh-madullina N. S., Voronova E. V. and Shishilov O. N., Plasma Phys. Rep. **49** (1), 120–128 (2023). doi: 10.1134/S1063780X22601833
- Kozak A. K., Petrov A. E., Pozdnyakov D. O. and Sokolov A. S., Injenernaya fizika, № 6, 3–13 (2023). doi: 10.25791/infizik.6.2023.1333
- Akhmadullina N. S., Skvortsova N. N., Obrat-sova E. A., Stepakhin V. D., Konchekov E. M., Let-unov A. A., Konovalov A. A., Kargin Yu. F. and Shishi-lov O. N., Chem. Phys. **516**, 63 (2019). doi: 10.1016/j.chemphys.2018.08.023
- Skvortsova N. N., Malakhov D. V., Stepakhin V. D., Maiorov S. A., Batanov G. M., Borzosekov V. D., Kon-chekov E. M., Kolik L. V., Letunov A. A., Obratso-va E. A., Petrov A. E., Pozdnyakov D. O., Sarksyian K. A., Sorokin A. A., Ukryukov G. V. and Kharchev N. K., JETP Lett. **106** (4), 262–267 (2017). doi: 10.1134/S0021364017160135
- Batanov G. M., Berezhetska N. K., Kos-syi I. A., Magunov A. N. and Silakov V. P., Tech. Phys. **46** (7), 905–909 (2001). doi: 10.1134/1.1387555
- Batanov G. M., Borzosekov V. D., Konche-kov E. M., Kossyi I. A., Sarksyian K. A., Skvortsova N. N. and Shcherbakov I. A. RF Patent № 2523471. Method of synthesis of nanodisperse powders of boron nitride and titanium diboride. Recorded in the RF National Registry on May 26, 2014.
- Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Mala-khov D. V., Kolik L. V., Konchekov E. M., Obratso-va E. A., Sokolov A. S., Sorokin A. A., Kharchev N. K. and Shishilov O. N. RF Patent № 2727958. Method of obtain-ing a cloud of charged particles. Recorded in the RF Na-tional Registry on July 28, 2020.
- Gusein-zade N. G., Skvortsova N. N., Stepa-khin V. D., Borzosekov V. D., Malakhov D. V., Konche-kov E. M., Akhmadullina N. S. and Shishilov O. N. RF Patent № 2772704. Method of depositing nanoparticles of metals on the surface of ceramic substrates using the mi-crowave discharge. Recorded in the RF National Registry on May 22, 2022.
- Letunov A. A., Knyazev A. V., Logvinenko V. P., Voronova E. V. and Kharlachev D. E. Proc. L International (Zvenigorod) Conference on Plasma Physics and Con-trolled Fusion. Book of Abstracts. Zvenigorod, 2023, p. 257 [in Russian].
- Knyazev A. V., Letunov A. A., Voronova E. V. and Logvinenko V. P. Proc. XLIX International (Zvenigo-rod) Conference on Plasma Physics and Controlled Fusion. Book of Abstracts. Zvenigorod, 2022, p. 202 [in Russian].
- Plasma Diagnostics / Ed. W. Lochte-Holtgreven, Moscow, Mir, 1971, pp. 111–113.
- Sokolov A. S., Malakhov D. V. and Skvortso-va N. N., Injenernaya fizika, № 11, 3 (2018).
- Sokolov A. S., Akhmadullina N. S., Borzose-kov V. D., Voronova E. V., Gayanova T. E., Gusein-zade N. G., Zakletskii Z. A., Kozak N. K., Malakhov D. V., Skvortsova N. N., Stepakhin V. D., Obratsova E. A. and Shishilov O. N., Radiophys. Quantum. El. **65** (11), 840–854 (2023). doi: 10.1007/s11141-023-10261-z
- Ukryukov G. V., Malakhov D. V., Skvort-sova N. N., Sorokin A. A. and Stepakhin D. V., Injenernaya fizika, № 2, 27 (2017).
- NIST Atomic Spectra Database Lines Form. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed on October 21, 2023).
- Malysheva T. A. Numerical Methods and Com-puter Simulations. Laboratory Practical on Function Ap-proximation. Study Guide. ITMO University. Saint Peters-burg, 2016.
- Taylor J. R. An Introduction to Error Analysis, Moscow, Mir, 1985.
- Griem H. R. Plasma Spectroscopy, Moscow, Atomizdat, 1969, pp. 125–130.