На правах рукописи

Шахатов Вячеслав Анатольевич

Уровневые полуэмпирические столкновительно-излучательные модели в оптической диагностике неравновесных газовых разрядов

01.04.08 - Физика плазмы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва-2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

Официальные оппоненты:
Акишев Юрий Семенович,
доктор физико-математических наук, профессор, АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ТРОИЦКИЙ ИНСТИТУТ ИННОВАЦИОННЫХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ», начальник лаборатории кинетики слабоионизованной плазмы
Александров Николай Леонидович,
доктор физико-математических наук, профессор, ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)», факультет проблем физики и энергетики, руководитель лаборатории импульсных плазменных систем, зам. зав. кафедрой прикладной физики
Титов Валерий Александрович,
доктор физико-математических наук, ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, главный научный сотрудник лаборатории «Химия гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем»

Ведущая организация:
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Защита состоится «7» апреля 2016 года в 15-30 на заседании диссертационного совета Д 501.001.66 на базе Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Физический факультет МГУ, ауд. ___.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке МГУ имени М.В.Ломоносова и на сайте phys.msu.ru/rus/research/disser/sovet-D501-001-66/

Автореферат разослан «30» декабря 2016 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 501.001.66,

к.ф.-м.н. И.Н.Карташов

1. Общая характеристика работы

Низкотемпературная плазма (НТП) характеризуется пространственной неоднородностью распределения параметров [1 – 13] и протеканием многочисленных неравновесных процессов с участием возбужденных частиц (электронов, молекул, атомов, ионов и т.д.) [1–31]. Она инициируется и поддерживается в постоянных или переменных по времени электромагнитных полях, круговая частота изменения которых изменяется в широком диапазоне вплоть до лазерных частот [1–41]. Заметная доля энергии электромагнитного поля, поглощаемая НТП, аккумулируется в поступательных и во внутренних степенях свободы частиц. В результате такого поглощения, в НТП наблюдается нарушение термодинамического равновесия по поступательным и внутренним степеням свободы частиц. Отклонение функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), функции распределения по вращательным (ФРВУ) и колебательным (ФРКУ) уровням нейтральных и ионизованных молекул в основном и электронных состояниях, функции распределения по энергетическим уровням нейтральных и ионизованных атомов от равновесных распределений Больцмана стимулирует неравновесное протекание физико-химических процессов. В НТП образуются высокие значения концентраций реакционно-способных молекул, атомов, радикалов, ионов, электронов и т.д., что повышает химическую активность НТП [42]. При определенных условиях в газовом разряде может происходить фазовый переход [43]. В объёме и на поверхности плазмохимического реактора, образуются частицы, имеющие сложный химический состав, в твердой и жидкой фазах, достигающие в размере десятков микрон и обладающие зарядом разного знака. Химическая активность и фазовые переходы обуславливают широкое применение НТП в плазмохимических технологиях, в решении разнообразных научных и прикладных задач [44–48].

Актуальность темы

С целью оценки перспектив применения и оптимизации использования газовых разрядов в плазмохимических технологиях развиваются методы диагностики параметров НТП. Экспериментальные методы делятся на контактные и бесконтактные методы [49–60]. В диагностике НТП предпочтение отдается бесконтактным оптическим методам [51–60]. В развитии оптических методов диагностики НТП существуют две основные тенденции [60]: первая тенденция состоит в том, что появляются новые и совершенствуются уже имеющиеся методы измерений параметров НТП; вторая тенденция заключается в развитии экспериментально-расчетных методик, которые основываются на сочетании теоретических моделей НТП с методами диагностики газовых разрядов. Методики позволяют получать информацию о параметрах НТП, недостижимую экспериментальными и теоретическими методами в отдельности. Широкое распространение в исследованиях НТП получили экспериментально-расчетные методики, основанные на методах лазерной спектроскопии

(спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС), рассеяния и поглощения лазерного излучения наночастицами и т.д.), оптической интерферометрии (ОИ), эмиссионной спектроскопии (ЭС) и т.д. [51–67].

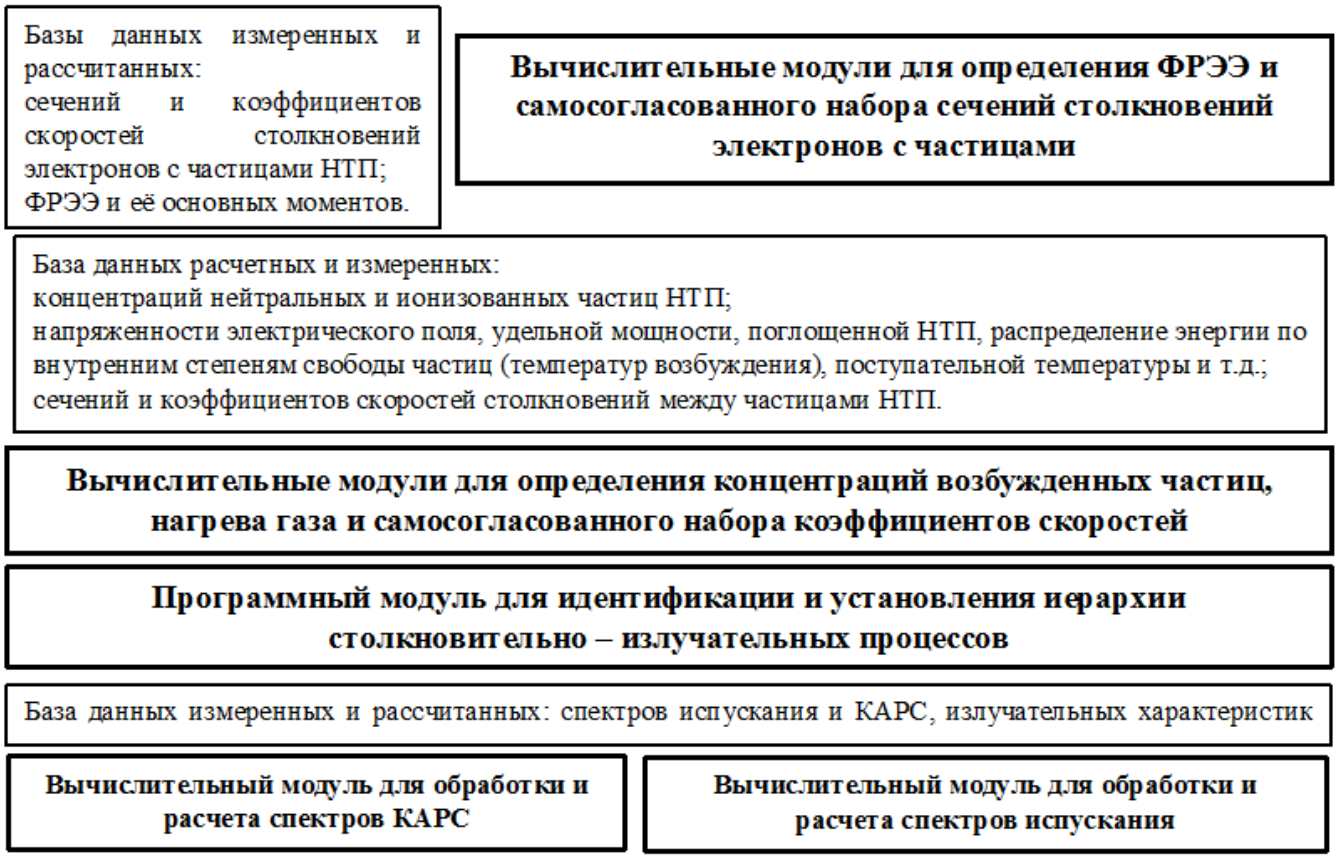

Рис.1. Структура уровневой полуэмпирической СИМ (азотной, водородной и титановой) НТП.

Они позволяют получать сведения о распределениях по квантовым уровням частиц в возбужденных состояниях. Для интерпретации и обработки экспериментальных результатов используются: модели высокотемпературной плазмы; приближения многотемпературной кинетики частиц в НТП; уровневые столкновительно-излучательные модели (СИМ) НТП, из которых, наиболее распространенной, является корональная модель [16,54,59,60]. Функция распределения по энергетическим уровням частиц в НТП может не подчиняться распределению Больцмана. Применение моделей высокотемпературной плазмы, а также использование приближения многотемпературной кинетики для интерпретации и обработки оптических измерений также не всегда является справедливым. В подавляющем числе кинетических моделей газовых разрядов при низких давлениях (<10 Тор) неравновесные столкновительно-излучательные процессы описываются в терминах суммарных концентраций частиц по электронным состояниям (без разрешения по квантовым уровням) [17–31,61–63]. Недостаточная степень полноты кинетических схем (число квантовых состояний и

элементарных процессов и реакций) ограничивает их применение для спектроскопической диагностики НТП. В немногочисленных работах, посвященных теоретическим исследованиям уровневой кинетики частиц в НТП, авторами отмечаются трудности воспроизведения ФРКУ молекул в основном (особенно, на высоких уровнях) [64,68] и в возбужденных состояниях [16,69–78]. Это обусловлено недостатком данных об уровневых столкновительно-излучательных характеристиках элементарных процессов [68] и отсутствием комплексных экспериментальных исследований распределений частиц по энергетическим уровням в основном и возбужденных состояниях в газовых разрядах. Механизмы физико-химических процессов, обуславливающие образование частиц на квантовых уровнях в пределах одного электронного состояния, могут быть намного сложнее, чем представленные, например, корональной моделью и являются не до конца изученными [16]. Они могут различаться при переходе от одного квантового уровня частицы к другому в пределах отдельного электронного состояния и изменяться в процессе временной эволюции параметров НТП. Обоснованию выбора молекулярных полос и атомных линий для диагностики НТП и интерпретации механизмов физико-химических процессов, обуславливающих спектральных состав излучения газовых разрядов, исследованиям распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы частиц, не уделяется должного внимания. Прогресс в разработке методов лазерной спектроскопии способствует возникновению нового направления в развитии экспериментально-расчетных методик для оптической диагностики НТП - созданию уровневых полуэмпирических СИМ газовых разрядов. Оно невозможно без развития баз данных уровневых сечений, коэффициентов скоростей и излучательных характеристик физико-химических процессов, макро - и микро - параметров газовых разрядов и т.д. Базы данных позволяют восполнить недостающие уровневые столкновительно - излучательные характеристики процессов, усовершенствовать и тестировать СИМ. Развитие подобных уровневых полуэмпирических СИМ газовых разрядов имеет принципиальное значение, как с точки зрения фундаментальных основ теории неравновесной плазмохимии, так и с точки зрения её практического использования. Оно является необходимым этапом перехода от эмпирического метода проб и ошибок к модельным методам оптимизации плазмохимических процессов, применяемых в технологиях осаждения пленок, в создании поверхностей с функциональными свойствами и т.д.

Цели и задачи диссертационной работы

Основной целью диссертации является развитие согласованных математических и уровневых кинетических моделей для спектроскопической диагностики НТП и их применение в исследованиях газовых разрядов в азоте и водороде, титановой лазерно-индуцированной плазмы (ЛИП). Они являются составляющими уровневых полуэмпирических СИМ газовых

разрядов (рис.1), которые в сочетании с методами спектроскопии КАРС, ОИ и ЭС, образуют экспериментально-расчетные методики для определения параметров НТП. Уровневые СИМ газовых разрядов основываются на ранее разработанных механизмах физико-химических процессов в азотной, водородной и титановой НТП. В диссертации для достижения основной цели решены следующие задачи.

1.Разработаны экспериментально-расчетные методики, сочетающие методы спектроскопии КАРС, ОИ, ЭС и согласованные математические и уровневые модели физической кинетики для исследований азотной, водородной и титановой НТП.

2.Созданы математические модели азотной, водородной и титановой НТП, которые включают:

вычислительные модули для самосогласованного численного моделирования нагрева газа, ФРЭЭ, газофазной и гетерогенной кинетики частиц (нейтральных и ионизованных молекул и атомов азота и водорода, атомов титана) в основном и электронно-возбужденных состояниях (для молекул с детализацией по колебательным уровням, для атомов с разрешением по главному квантовому числу, полному орбитальному, спиновому и угловому моментам);

базы данных уровневых и интегральных самосогласованных столкновительно-излучательных характеристик физико-химических процессов азотной, водородной и титановой НТП;

программный модуль идентификации и установления иерархии физико-химических процессов, которые обуславливают кинетику частиц в возбужденных состояниях, представляющих интерес для спектроскопической диагностики и приложений азотной, водородной и титановой НТП в плазмохимических технологиях;

вычислительный модуль для численного моделирования и обработки спектров КАРС и испускания двухатомных молекул и атомов;

базы данных ФРЭЭ и её основных моментов, поступательной температуры, ФРКУ молекул в основном и электронно-возбужденных состояниях, измеренных и рассчитанных в газовых разрядах в азоте и водороде;

базы данных спектров испускания, измеренных в газовых разрядах и послесвечении в азоте, водороде и азотосодержащих смесях.

3.Созданы установки для оптических исследований разрядов постоянного тока, импульсного тлеющего разряда (ИТР) и ВЧ разрядов. Методами спектроскопии КАРС, ОИ, ЭС и численного моделирования исследованы механизмы физико-химических процессов, обуславливающие нагрев газа и формирование ФРВУ и ФРКУ молекул азота и водорода в основном и электронно-возбужденных состояниях в тлеющем разряде постоянного тока (ТРПТ), в ИТР, в ВЧ и СВЧ разрядах в азоте, водороде и азотосодержащих смесях.

4.Разработаны экспериментально-расчетные методики для определения напряженности электрического поля E, концентрации электронов N_e, поступательной температуры T_g и колебательной температуры первого уровня $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ молекул азота в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ в ТРПТ и СВЧ разрядах в азоте. Определены параметры СВЧ разрядов, возбуждаемых в прямоугольном резонаторе и открытом волноводе, а также вблизи электрода-антенны в азоте.

5.Создана установка для спектральных исследований титановой ЛИП. Выявлены механизмы, формирующие функции распределения по энергетическим уровням нейтральных и ионизованных атомов титана на стадии разлета ЛИП. Измерена концентрация электронов N_e в ЛИП.

6.Исследованы образование и свойства тонких оптических пленок из оксида титана посредством испарения материала мишени под действием лазерного излучения в электродном ВЧ разряде емкостного типа в кислороде.

7.Разработаны методы рассеяния и поглощения лазерного излучения для диагностики концентрации и размера наночастиц в электродном ВЧ разряде емкостного типа в смесях тетрафторида SiF_4 и тетрагидрида SiH_4 кремния с водородом H_2.

8.Исследованы механизмы образования частиц кремния в твердой фазе в ВЧ разряде.

Научная новизна работы

Научная новизна работы заключается в следующих положениях.

1.Разработана уровневая полуэмпирическая столкновительно-излучательная модель газовых разрядов при низких давлениях в азоте, описывающая кинетику электронов, нейтральных и ионизованных атомов и молекул азота в основном и возбужденных состояниях с детализацией по колебательным уровням.

2.Представлены модели расчета и обработки спектров испускания и КАРС, позволяющие определять функции распределения частиц по возбужденным состояниям, в которых не требуются предварительные предположения о характере распределения заселенностей по энергетическим уровням молекул.

3.Методами спектроскопии КАРС исследованы функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекул азота и водорода в основном состоянии в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа.

4.С помощью экспериментально-расчетных методик, развитых в диссертации, определены распределение энергии по внешним и внутренним степеням свободы возбужденных частиц, концентрация электронов, напряженность электрического поля, в СВЧ разрядах, возбуждаемых вблизи электрода-антенны и в прямоугольном волноводе и резонаторе в азоте.

5.Теоретическое описание колебательной кинетики молекул водорода выполнено с явным учетом в кинетической схеме процессов с участием молекулы водорода в возбужденных синглетных электронных состояниях, представляющих интерес для практической эмиссионной спектроскопии водородной низкотемпературной плазмы.

6.Реализован метод выращивания тонких оптических пленок из оксидов титана посредством испарения материала мишени под действием лазерного излучения в ВЧ разряде в кислороде, позволяющий: уменьшить содержание в пленках частиц; улучшить их стехиометрию; увеличить скорость осаждения пленок, показатель преломления и коэффициент пропускания.

7.Исследовано образование наночастиц кремния в ВЧ разряде емкостного типа в смесях фторида кремния с водородом.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность теоретических результатов подтверждается их сравнением с многочисленными экспериментальными данными, полученными, впервые, в диссертации и опубликованными исследовательскими группами в России и за рубежом. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается тем, что они получены независимыми методами на различных установках и обосновывается сравнением с результатами расчетов, выполненных в диссертации.

Научная и практическая значимость работы

1.Разработанные автором экспериментально-расчетные методики, основанные на сочетании спектроскопических методов с уровневыми полуэмпирическими СИМ газовых разрядов, используются: в изучении оптических свойств СВЧ разрядов в различных газах и жидких углеводородах в лаборатории «Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов» ИНХС РАН (г. Москва, Россия); в исследованиях физико-химических процессов в коронном разряде при криогенных температурах в ОИВТ РАН (г. Москва, Россия) и в лаборатории «GE2.lab» университета им. Ж. Фурье (г. Гренобль, Франция); для решения актуальных задач плазменной аэродинамики в ЦАГИ им. Н.Е. Жуковского (г. Жуковский, Россия); в исследованиях распространения ударных волн в ТРПТ в лабораториях МРТИ РАН, института IMIP-CNR (Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, Consiglio Nazionale delle Ricerche) и университета г. Бари (Dipartimento di Fisica/INFN Sezione di Bari, University of Bari) (Италия); в изучении колебательной релаксации молекул азота в ИТР и послесвечении в лаборатории «Спектроскопии высокого разрешения» ИОФ РАН (г. Москва, Россия); в исследованиях водородной НТП, возбуждаемой в условиях электронного циклотронного резонанса (ЭЦР) в лаборатории Субатомной физики и космологии Гренобля (LPSC), Центра исследования плазмы, материалов и наноструктур (CRPMN), университета им. Ж. Фурье (г. Гренобль, Франция).

2.Результаты исследований испарения материала мишени под действием лазерного излучения и образования наночастиц кремния в ВЧ разрядах использованы для оптимизации и разработки плазмохимических реакторов для выращивания пленок из оксидов титана и кремния в лабораториях института IMIP-CNR (Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, Consiglio Nazionale delle Ricerche) и «Centro Laser» (г. Бари, Италия).

3.Созданные в рамках диссертации базы данных, экспериментально-расчетные методики и уровневые полуэмпирические СИМ азотной, водородной и титановой НТП могут быть использованы в фундаментальных и прикладных исследованиях газовых разрядов.

Методы исследований

В диссертации применялись методы численного моделирования, спектроскопии КАРС, ОИ, эмиссионной и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, а также методы рассеяния и поглощения лазерного излучения.

Методами спектроскопии КАРС определялись: поступательная температура T_g, ФРВУ и ФРКУ молекул азота и водорода в основном состоянии. Методами ОИ определялись: пространственные распределения T_g и концентрации молекулы азота по сечению разрядных кювет; зависимость поступательной температуры T_g от времени. Методами ЭС определялись: поступательная температура T_g, ФРВУ и ФРКУ молекул N_2, N_2^+, He_2, C_2, H_2 и CN в возбужденных состояниях; концентрация электронов N_e и напряженность электрического поля E. Морфология поверхности пленок из оксида титана, анализировалась методами полевой электронной спектроскопии и оптической микроскопии. Оптическая микроскопия использовалась для измерения размера частиц. Изучение структуры поверхности пленок проводилось с помощью электронного сканирующего микроскопа. Стехиометрия пленок исследовалась с помощью рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Коэффициент оптического пропускания полученных пленок измерялся спектрофотометром. Толщина полученных пленок измерялась профилометрами. Методы рассеяния и поглощения лазерного излучения использовались для измерения концентрации и размера наночастиц. Численные методы использовались в разработанных компьютерных кодах для расчетов спектров КАРС и испускания, определения концентраций частиц, распределения энергии по внутренним степеням свободы частиц, самосогласованного набора сечений столкновений между электронами и тяжелыми частицами.

Защищаемые положения

1.Результаты определения поступательной температуры T_g, ФРВУ и ФРКУ молекул N_2, N_2^+, He_2, H_2 и CN в основном и возбужденных состояниях, с соответствующими значениями

вращательной и колебательной температуры, концентрация электронов N_e, напряженность электрического поля E, концентраций N_2 и N_2^+ в возбужденных состояниях в ТРПТ, ИТР, отрицательном коронном разряде, на стадии пробоя разрядного промежутка остриё-плоскость, в ВЧ и СВЧ разрядах, в плазме в условиях ЭЦР.

2.Уровневые полуэмпирические СИМ азотной, водородной и титановой НТП.

3.Самосогласованные наборы уровневых сечений, коэффициентов скоростей и излучательных характеристик физико-химических процессов.

4.Вывод о доминирующей роли столкновений первого и второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами азота $N_2\left(X^1\Sigma_g^+, v\right)$ в изменении числа молекул азота на нижних колебательных уровнях на ранней стадии послесвечения ИТР в азоте.

5.Результаты определения концентрации и температуры электронов, функции распределения по возбужденным уровням атомов и ионов титана, с соответствующими значениями температур возбуждения, в ЛИП.

6.Вывод, что отклонение от локально-термодинамического равновесия в ЛИП возникает на поздней стадии её распада.

7.Использование подложки, на которую осаждаются пленки из оксидов титана, в качестве ВЧ электрода, позволяет улучшить их оптические свойства.

8.Образование наночастиц кремния в ВЧ разряде в смесях тетрафторида кремния с водородом $SiF_4 - H_2$.

9.Результаты измерений концентрации и размера наночастиц в ВЧ разряде в смесях $SiH_4 - H_2$ и $SiF_4 - H_2$.

Апробация результатов работы

Результаты вошедших в диссертацию исследований представлены на семинаре «Nonequilibrium Processes and Their Applications» (1994, Минск), конференции «Plasma Physics and Technology» (1994, Минск), 8 конференции ESCAMPIG (1996, Попрад), 20 конференции по процессам в ионизованных газах (1997, Тулуза), 14 конференции ESCAMPIG (1998, Дублин), 18 семинаре «CARS and Applications» (1999, Фраскати), конференции «Advanced Laser Technologies» (1999, Потенца), 7 симпозиуме «Trends and Applications of Thin Films» (2000, Нанси), 6 и 5 конференциях ESCAMPIG и ICPR, соответственно, (2002, Гренобль), 5 конференции «Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics» (2003, Кордильяно Де Вилладжио), 34 конференции «Plasmadynamics and Lasers» (2003, Орландо), 32-35 и 38-41 конференциях по физике плазмы и УТС (2005-2008 и 2011-2014, Звенигород), 6 конференции «Strong Microwaves in Plasmas» (2005, Нижний Новгород), симпозиуме молодых ученых, студентов и аспирантов «Фундаментальные проблемы приложений физики НТП» (2005,

Петрозаводск и 2014, Казань), 24 международном симпозиуме «Rarefied Gas Dynamics» (2004, Бари), 18 конференции ESCAMPIG (2006, Лечче), конференции «Демидовские чтения: фундаментальные и прикладные проблемы современной физики» (2006, Москва-Екатеринбург-Томск), 6 и 8 конференциях «Microwave Discharges: Fundamentals and Applications» (2006 и 2012, Звенигород), 5 конференции «Societe Francaise de Electrostatique» (2006, Гренобль), 18 и 21 конференции «Spectral Line Shapes» (2006, Ауборн и 2012, Санкт-Петербург, соответственно), конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (2007, Петрозаводск), 28 конференции по процессам в ионизованных газах (2007, Прага), 4 конференции «Microplasmas» (2007, Тайвань), 19 конференции ESCAMPIG (2008, Гранада), 11 конференции «High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry» (2008, Олерон), 4-7 симпозиумах по теоретической и прикладной плазмохимии (2005, 2008, 2011, 2014, Иваново), 6 семинаре «Современные средства диагностики плазмы и их применения для контроля веществ и окружающей среды» (2008, Москва), конференции «Комбинационное рассеяние - 80 лет исследований» (2008, Москва), конференции ИНХС РАН (2009, Москва), 11 симпозиуме «High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry» (2009, Черноголовка), 9 конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (2012, Алушта), 31 конференции по процессам в ионизованных газах (2013, Гранада), 8 конференции ICRP-8/SPP-31 (2014, Фукуока), и научных семинарах МРТИ РАН, «Рыкалинские чтения» ИМЕТ РАН, ИОФ РАН, МИФИ, ИНХС РАН, института механики МГУ, ЦАГИ, университетов Бари (г. Бари) и им. Ж. Фурье (г. Гренобля), и др.

Теме диссертации посвящено более 36 публикаций в реферируемых журналах из списка ВАК [1–43].

Личный вклад автора

Все результаты диссертации получены автором лично или при его определяющем участии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 2024 наименований. Объем работы - 593 страницы, 261 рисунок и 27 таблиц. В заключение каждой главы кратко сформулированы основные результаты. Ниже приводится краткое изложение диссертации по главам.

2. Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы исследований и перечислены задачи, решенные в диссертации. Кратко изложено содержание глав диссертации.

Важными характеристиками неравновесности газовых разрядов являются ФРЭЭ и ФРКУ молекул в основном состоянии, которые могут заметно отличатся от равновесных распределений Максвелла и Больцмана, соответственно. **Глава 1** диссертации посвящена

развитию методов спектроскопии КАРС, ОИ и ЭС для экспресс-диагностики поступательной температуры T_g и исследований кинетики ФРВУ и ФРКУ молекулы азота в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ азотной НТП. Разработаны согласованные физическая и математическая модели кинетики колебательно-возбужденных молекул азота $N_2\left(X^1\Sigma_g^+, v\right)$ и ФРЭЭ.

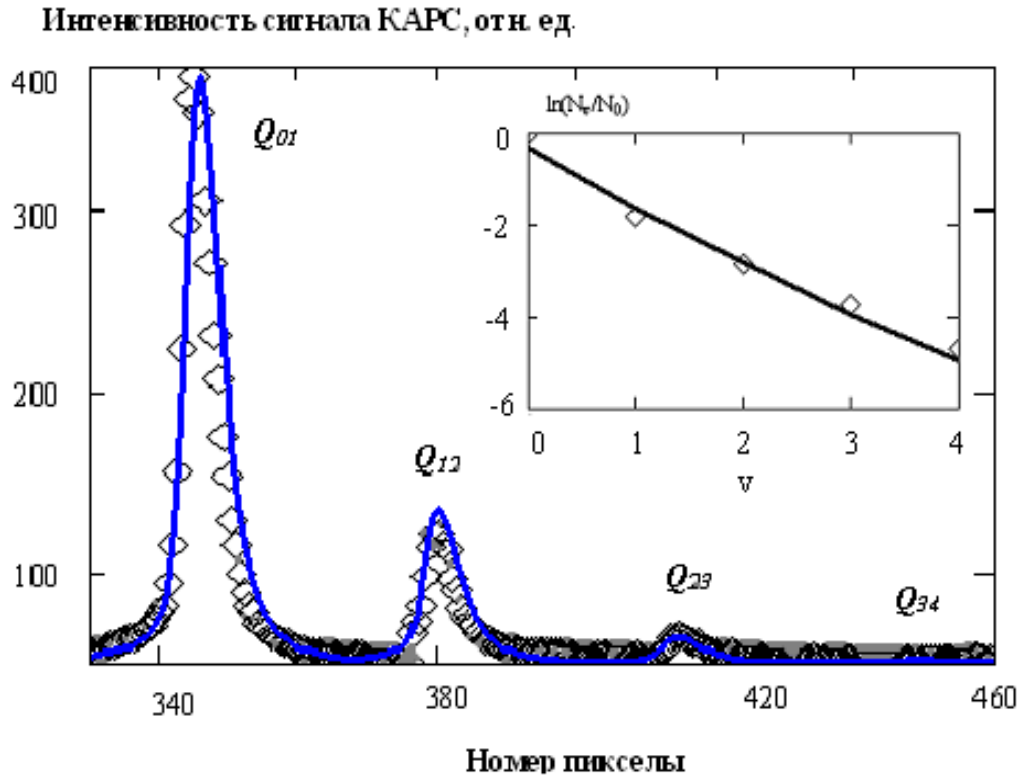

Рис.2. Подгонка теоретического спектра КАРС (линия, $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=550 К, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=2500 К) к измеренному (точки) в ВЧ разряде (p =20 Тор и мощность 200 Вт). В правом верхнем углу: точки - ФРКУ молекулы азота, полученная из обработки спектра; линия - расчет ФРКУ по формуле Тринора при $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, а также СИМ, развитой в диссертации.

Общий недостаток большинства экспериментальных исследований механизмов обмена энергией между степенями свободы электронов и молекулы азота в НТП состоит в отсутствии комплексного подхода в изучении динамики нагрева газа, кинетики электронов и молекул азота в основном и возбужденных состояниях с разрешением по колебательным уровням. Это создает трудности в развитии уровневой СИМ для оптической диагностики газовых разрядов. Например, для условий положительного столба (ПС) ТРПТ [16], при которых выполнены

измерения ФРЭЭ зондовыми методами, нет надежных экспериментальных данных, относящихся к прямым измерениям ФРКУ молекулы азота в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$. Не достает экспериментальных данных о динамике нагрева азота в ПС ТРПТ при низких давлениях. В работах не всегда полностью представлены макропараметры, характеризующие газовые разряды. Особый интерес представляет безэлектродный ВЧ разряд индуктивно-емкостного типа в азоте, который имеет многочисленные приложения в качестве генератора НТП. Экспериментальные данные о ФРКУ и ФРВУ молекулы азота в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$, полученные методами спектроскопии КАРС, в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа в азоте отсутствуют.

Параграфы 1.1 и 1.2 главы 1 диссертации посвящены исследованию ФРКУ и ФРВУ молекулы азота в основном состоянии и определению поступательной температуры T_g методами спектроскопии КАРС, ОИ и ЭС: в ПС ТРПТ в азоте при низких давлениях для условий близких к условиям работ [16,49], в которых приведены результаты зондовых измерений ФРЭЭ; в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа в азоте, в контрагированном разряде постоянного тока в азоте при средних давлениях (≥ 15 Тор).

В параграфе 1.1 описываются, созданные автором диссертации, установки для исследований ФРВУ и ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ методами спектроскопии КАРС в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа и разрядах постоянного тока в азоте. Предложен новый подход для моделирования и обработки спектров КАРС, записанных широкополосным способом. Поскольку ФРКУ молекулы азота в основном состоянии могут заметно отличаться от распределений, рассчитанных по формулам Больцмана, Тринора и Гордиеца-Тринора, то в отличие от представленных в литературе моделей расчета спектров КАРС, модель расчета спектров КАРС, развитая в диссертации, допускает определение ФРКУ молекулы азота в основном состоянии с привлечением уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП. Показаны преимущества способа широкополосной записи спектров КАРС для экспресс-измерений температур $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$. Этот способ записи и предложенный в диссертации подход в обработке спектров КАРС позволяют сократить время измерения и определения температур T_g, $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ молекулы азота в газовом разряде в десятки раз по сравнению с соответствующим сканирующим способом записи спектров КАРС и их обработки. В данном параграфе созданы базы данных измеренных ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ и T_g в различных газовых разрядах, спектроскопических констант молекул в основном состоянии.

Таблица

p, *Тор*	*R*, *см*	N_e, $см^{-3}$	P_{abs}, $Вт/см^3$	*E/N*, Тд	Эксперимент		Теория		Ссылка	Разряд
					T_v, *K*	T_g, *K*	T_v, *K*	T_g, *K*		
1.7	1.5	$1.5\cdot10^{11}$			$4500^{S}\pm500$	1300 ± 150^{S}			Данная работа	СВЧРВ в азоте
1.0	1.0	$9.0\cdot10^{10}$	0.4		$3500^{S}\pm400$	460 ± 50^{S}			Данная работа	СВЧРР в азоте
1.0		$1.3\cdot10^{11}$	<7		$4500^{S}\pm500$	550 ± 50^{S}			Данная работа	ЭСВЧР^{Э} в азоте
1.0		$8\cdot10^{10}$	0.1		$3600^{S}\pm400$	460 ± 50^{S}			Данная работа	ЭСВЧР^{C} в азоте
15-17	1.3	$1.5\cdot10^{10}$	0.8	25-35	2300^{R}	600^{R}	2600-3000		[63]	ТРПТ в водороде
3.5	1.8	$3.5\cdot10^{9}$	0.32	80	$3790^{Cs}\pm400$ $4000^{S}\pm400$	480 ± 40^{Cs} $460\pm25^{2\lambda}$ 460 ± 30^{S}	3475-3700	470-512	Данная работа	ТРПТ в азоте
7.0	1.8	$1.2\cdot10^{10}$	0.48	45	$4320^{Cs}\pm400$ $4100^{S}\pm450$	530 ± 40^{Cs} $510\pm25^{2\lambda}$ 540 ± 30^{S} 520 ± 50^{OI}	4200-4255	530-545		
9.5	1.8	$6\cdot10^{9}$	0.56	60	$4270^{Cs}\pm400$ $4150^{S}\pm450$	600 ± 40^{Cs} $580\pm30^{2\lambda}$ 580 ± 35^{S} 570 ± 50^{OI}	4240	605-610		
15	1.8	$2\cdot10^{10}$		70	<2200	1000 ± 100^{Cs} 1100 ± 60^{B} 1140 ± 110^{OI}		1135	Данная работа	
30	1.8	$5\cdot10^{10}$		67	<2200	1350 ± 130^{Cs} 1300 ± 350^{OI}		1300	Данная работа	
15	1.8	$6.8\cdot10^{9}$		70	<2200	775 ± 60^{Cs} 760 ± 50^{B}			Данная работа	
20	1.8	$4\cdot10^{10}$		68	<2200	1200 ± 110^{Cs} 1230 ± 120^{OI}		1230	Данная работа	
2.0	1.0	$2\cdot10^{10}$		70	$5300^{Cs}\pm400$	540 ± 30^{Cs}	4250-4960	420-470	[64]	
12	0.7	$\propto10^{9}$			$2850^{Cs}\pm100$	395 ± 12^{Cs}	2615-2790	360-400	[65]	
20	1	$3.9\cdot10^{10}$		60		$1150\text{-}1200^{OI}$		1170	[66]	
20	1.6	$\propto10^{11}$	<3		$2400^{Cb}\pm400$	540 ± 40^{Cb}			Данная работа	ИЕВЧР в азоте
2	2^{d}					330 ± 20^{Cs}	<2000		Данная работа	ЕВЧР в водороде
1.5	1.6				$3400^{Cb}\pm540$	540 ± 120^{Cb}	3100			
8.0	1.6				$2700^{Cb}\pm420$	750 ± 50^{Cb}	2700			

Примечание. Верхние индексы Cs, Cb, 2λ, S, OI и B обозначают: Cs - спектроскопия КАРС, сканирующий способ регистрации спектров (коллинеарная схема сведения лазерных пучков); Cb - спектроскопия КАРС, широкополосный способ регистрации спектров (коллинеарная схема сведения лазерных пучков); 2λ - двухволновая спектроскопия КАРС (коллинеарная схема сведения лазерных пучков); S - эмиссионная спектроскопия; OI -

оптическая интерферометрия; B - спектроскопия КАРС, сканирующий способ регистрации спектров (Planar BOXCARS); R - комбинационное рассеяние света. СВЧРВ обозначает СВЧ разряд в открытом волноводе. СВЧРР - СВЧ разряд в прямоугольном резонаторе. ЭСВЧР - электродный СВЧ разряд. ТРПТ - тлеющий разряд постоянного тока. $T_v = T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и T_g - колебательная (основное состояние молекулы) и поступательная, соответственно, температуры. p - давление газа. R - радиус трубки. N_e - концентрация электронов. 2^d - реактор с плоскопараллельными электродами (расстояние между электродами d=2 см). ЭСВЧР^Э и ЭСВЧР^C обозначают приэлектродную и сферическую область, соответственно, ЭСВЧР.

Впервые приводятся результаты исследований ФРВУ и ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ методом спектроскопии КАРС в безэлетродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа (рис.2). Установлено, что ВЧ разряд при 20 Тор характеризуется неоднородным распределением поступательной T_g, вращательной $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и колебательной $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ температур по сечению разрядной кюветы. Температуры $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и T_g, измеренные в ВЧ разряде в пристеночной области кюветы ($\approx$ 4 – 6 мм), составляют 2500±200 К и 550±45 К, соответственно. Стационарная ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ описывается формулой Тринора (рис.2). Стационарная ФРВУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ подчиняется распределению Больцмана.

Для исследований ФРВУ и ФРКУ молекулы азота в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ в тлеющем и контрагированном разрядах постоянного тока в азоте методами спектроскопии КАРС, автором диссертации, разработана и создана экспериментальная установка. Им же выполнены исследования ФРКУ и ФРВУ молекулы азота в разрядах. Измерения поступательной температуры T_g и заселенностей колебательных уровней молекул азота выполнены на двух стадиях горения разряда. На первой стадии в интервале времени от 3 мс до 15–20 мс проводились измерения поступательной температуры T_g методом ОИ. Эта стадия соответствовала режиму горения разряда, при котором происходило формирование его основных параметров при постоянном давлении. На промежутках времени > 20–25 мс, при которых низкочастотные вибрации установки увеличивали погрешность интерферометрических измерений, для определения стационарных значений поступательной температуры T_g, ФРВУ и ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ использовался метод спектроскопии КАРС со сканирующим способом записи спектров. Развиты вычислительные коды для обработки спектров КАРС, записанных сканирующим способом. Поступательная

температура, измеренная методами двухволновой спектроскопии КАРС, спектроскопии КАРС, со сканирующим способом регистрации спектров, ОИ и ЭС находятся в удовлетворительном согласии (см. таблицу). Стационарные ФРВУ и ФРКУ (по нижним уровням) молекулы азота в разрядах постоянного тока удовлетворительно описываются формулами Больцмана и Тринора, соответственно. Поступательная и колебательная температуры лежат в диапазоне соответствующих значений температур, полученных другими авторами.

Большое количество работ, посвященных исследованию азотосодержащей НТП методами ОИ выполнено при средних и атмосферном давлениях [26,33,66,75-77]. Чтобы оценить роль гетерогенных процессов в кинетике ФРКУ молекулы азота в основном состоянии, в данной работе исследованы пространственное распределение плотности газа и поступательной температуры по сечению разрядной кюветы при низких давлениях. На основе этих результатов получены полуэмпирические выражения, которые учитываются в СИМ для оценки тепловых потерь и диффузионного ухода атомов и возбужденных частиц. Комплексные исследования стационарной ФРКУ молекулы азота в основном состоянии и динамики нагрева газа методами спектроскопии КАРС и ОИ, соответственно, повысили надежность численного анализа кинетики ФРКУ молекулы азота на высоких колебательных уровнях. В **параграфе 1.2** диссертации описываются созданные автором установки для исследований разрядов постоянного тока и ИТР в азоте методами ОИ. В методах используется схема интерферометра Майкельсона. В результате исследований установлено, что профили распределения поступательной температуры T_g по сечению разрядной кюветы, измеренные в ИТР при низких давлениях ($\approx$6 Тор) и токе 0.5 А, получаются подобными измеренным в ПС ТРПТ (7–10 Тор и 50 мА). При средних давлениях (12 Тор) и токе в диапазоне 0.5–1 А наблюдается отличие распределений поступательной температуры T_g и концентрации газа по сечению камеры в ИТР от соответствующих распределений, полученных в контрагированном разряде постоянного тока. В контрагированном разряде постоянного тока область видимого свечения, в виде шнура, локализуется на оси разрядной камеры. В ИТР, шнур располагается в верхней части разрядной камеры вблизи её стенки. Наличие сильной рефракции свидетельствует о несимметричном распределении параметров и формировании газодинамических возмущений в ИТР. Это ограничивает применение уровневой полуэмпирической СИМ в исследованиях физико-химических процессов в ИТР на временах свыше 2–3 мс при средних давлениях. Показано, что характерные времена установления стационарных значений T_g в разрядах постоянного тока уменьшаются от 20 мс до 13 мс с увеличением давления от 7 Тор до 20 Тор. Стационарные значения T_g находятся в согласии с результатами, полученными методами спектроскопии

КАРС и ЭС (см. таблицу). В ИТР стационарное значение поступательной температуры T_g, которое оценивается как максимальное, не превышает 800 К.

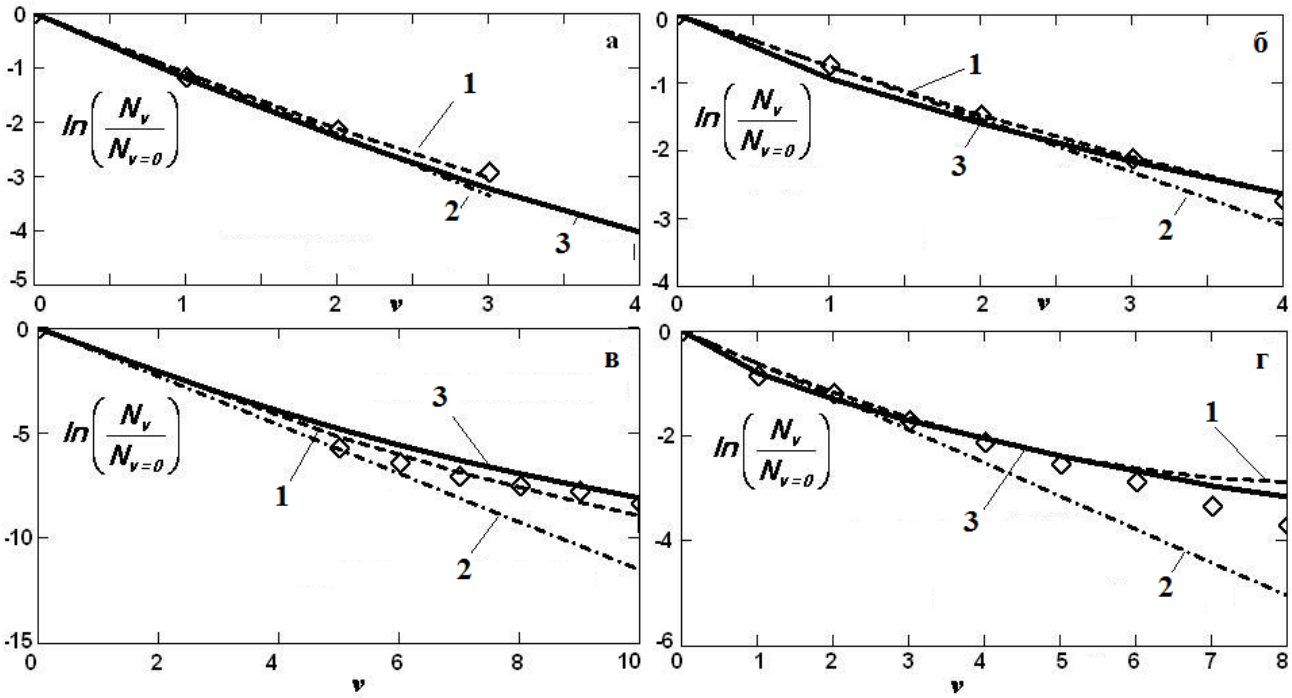

Рис.3. ФРКУ молекулы азота в ПС ТРПТ в зависимости от времени пребывания молекул в зоне разряда τ_D: а) E/N = 70 Тд, T_g=600 К, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=4200 К, p=9.5 Тор, I=50 мА (R=1.8 см, τ_D=15-16 мс), данная работа; б) $E/N \geq$ 100 Тд, T_g=395 К, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=2850 К, p=12 Тор, I=7 мА (R=0.7 см, τ_D=30 мс) [65]; в) E/N = 50 Тд, T_g=710 К, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=2900 К, p=24 Тор, I=19 мА (R=1.0 см, τ_D=30 мс) [67]; г) E/N = 70 Тд, T_g=530 К, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=4500 – 5300 К, p=2 Тор, I=80 мА (R=1.0 см, τ_D=11 мс) [64].

В параграфе 1.3 развиты согласованные физическая и математическая модели для определения ФРЭЭ и её основных моментов, ФРКУ молекулы азота в основном состоянии, компонентного состава азотной НТП, поступательной температуры в приложении оптической диагностики газовых разрядов в азоте (рис. 1). Созданы базы данных рассчитанных и измеренных ФРЭЭ и её основных моментов, сечений и коэффициентов скоростей, спектроскопических констант, характеризующих квантовые состояния частиц, вероятностей гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул и рекомбинации атомов азота на поверхности из различных материалов и т.д. По сравнению с существующими моделями расчета ФРЭЭ в азотной НТП [17–31,61,62], в модели, развитой в диссертации, увеличено количество квантовых уровней и электронных состояний молекулы и иона молекулы азота, а

также расширена кинетическая схема процессов неупругих столкновений электронов с частицами. Особое внимание уделяется описанию кинетики возбуждения излучающих и метастабильных состояний молекулы азота, представляющих интерес для ЭС азотной НТП.

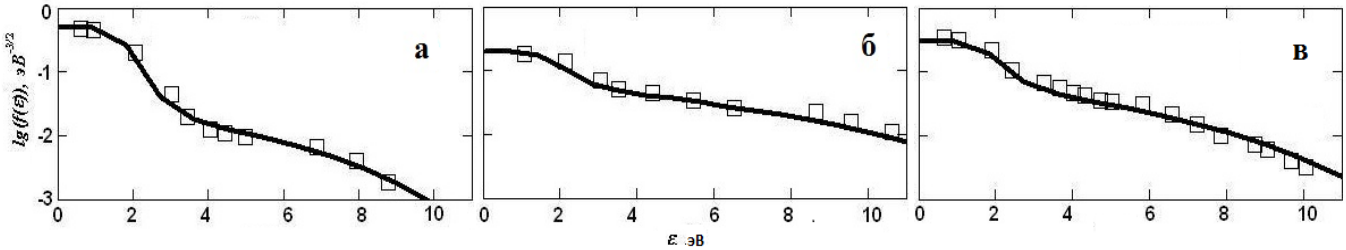

Рис.4. Рассчитанные (линии) с помощью уровневой полуэмпирической СИМ и измеренные (точки) [16, 49] ФРЭЭ в ПС ТРПТ в азоте: а) E/N =50–60 Тд, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=4500 К; б) E/N =140–150 Тд, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=6000 К; в) E/N =80 Тд, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=6000 К.

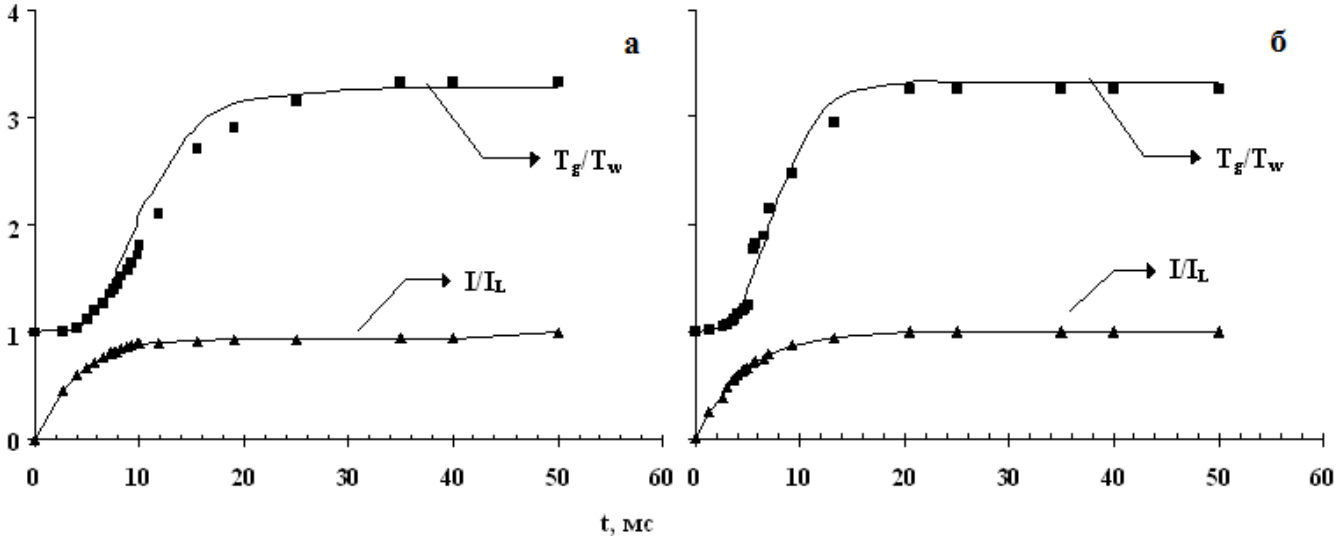

Рис.5. Зависимости значений тока I/I_L и T_g/T_w, нормализованных к максимуму тока I_L и T_w =300 К, соответственно: а - p = 20 Тор, I_L = 30 мА; а - p = 15 Тор, I_L = 50 мА.

В моделях азотной НТП [17–31,61,62] при решении уравнения Больцмана для электронов, традиционно, используются самосогласованный набор интегральных сечений неупругих столкновений электронов с частицами НТП. Определенная таким образом ФРЭЭ используется для расчета уровневых коэффициентов скоростей неупругих столкновений электронов с тяжелыми частицами плазмы. В данной работе, на основе баз данных восполнены недостающие уровневые столкновительные характеристики элементарных процессов. Для расширенной кинетической схемы определен самосогласованный набор уровневых сечений упругих и неупругих столкновений электронов с молекулами азота. Он, впервые, явным образом учитывается при решении кинетического уравнения для ФРЭЭ. Это позволило

количественно описать результаты экспериментов, выполненных в диссертации, а также другими авторами [16,49].

В отличие от моделей расчета компонентного состава в азотной НТП, представленных в литературе [17–31,61,62], в уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП, развитой в диссертации, существенно расширена кинетическая схема процессов с участием тяжелых нейтральных и заряженных частиц, обуславливающих формирование ФРКУ молекулы азота в основном состоянии и спектров КАРС газовых разрядов в азоте. Для описания теплоотвода, процессов гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул и рекомбинации атомов азота на поверхности предложен новый подход, который является дальнейшим развитием метода равнодоступной поверхности. Он основывается на сочетание результатов теории теплопроводности и экспериментальных данных о пространственных распределениях концентраций и температур по сечению разрядных камер цилиндрической геометрией, полученных, в диссертации, методом ОИ, а также другими авторами. Подход позволил усовершенствовать СИМ и согласовать результаты расчетов и измерений кинетики ФРКУ молекулы азота в основном состоянии и динамики нагрева газа при низких давлениях.

В параграфе 1.4 теоретически исследованы механизмы формирования ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ (рис.3), ФРЭЭ (рис.4) и нагрева газа (рис.5) в разрядах постоянного тока и ИТР в азоте. Выполнено сравнение измеренных и рассчитанных, в диссертации и другими авторами, ФРЭЭ и ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$, а также поступательной температуры T_g. Показано, что сформированный самосогласованный набор уровневых сечений и коэффициентов скоростей, описывающих кинетику электронной компоненты и колебательно-возбужденных молекул азота, позволяет получить согласие результатов расчета с результатами измерений ФРЭЭ [16,49], ФРКУ (для высоких уровней 5 – 10) молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ и поступательной температуры T_g в ПС ТРПТ методами спектроскопии КАРС [64,65], ОИ [66], абсорбционной [67] и ЭС (рис.3 и 4, таблица). Установлено, что в ПС ТРПТ, при давлениях 3.5–9.5 Тор и токе 50 мА, в моменты времени (≤ 3 мс), перераспределение молекул азота по нижним уровням (v=1–5) обуславливается конкуренцией процессов колебательного возбуждения молекул электронным ударом и близкого к резонансному VV- энергообмену между молекулами азота. С увеличением времени пребывания молекул азота в ПС ТРПТ (>3 мс) ФРКУ (v=0–5) молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ оказывается слабо чувствительной к способу накачки уровней. Роль процессов диффузии и гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул мала по сравнению с процессами резонансного VV-энергообмена между молекулами азота. Температура $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ уменьшается с увеличением

коэффициента скорости K_{10}^{01} колебательно-колебательного энергообмена между молекулами азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ и слабо чувствительна к изменению вероятности гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул. Наилучшее согласие между вычисленными и измеренными ФРКУ молекулы азота достигается при K_{10}^{01}=0.9×10^{-14} см^3×сек$^{-1}$ (рис.3). Значение K_{10}^{01} согласуется с предсказанным в квантово-классической модели Биллинга-Фишера [68]. Нагрев газа, в интервале времени пребывания молекул азота в ПС ТРПТ от 4 до 10 мс, при T_g = 300–500 К обусловлен нерезонансным VV-энергообменом между молекулами (рис. 5). Приращение поступательной температуры T_g количественно описывается при использовании в модели, предложенной автором диссертации, формулы связи для расчета уровневых коэффициентов скоростей VV-энергообмена между молекулами азота. Рассчитанные температуры T_g и ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ находятся в удовлетворительном согласии с измеренными в диссертации и другими авторами (таблица).

Экспериментальное исследование и численное моделирование эволюции ФРКУ (v=0–5) молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ во времени в ИТР при средних давлениях в азоте показывает, что на стадии разряда: ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ отличается от распределений, рассчитанных по формулам Больцмана, Тринора и Гордиеца-Тринора; ФРВУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ подчиняется распределению Больцмана; T_g совпадает с комнатной и свидетельствует об отсутствии явления «быстрого» нагрева газа; изменение заселенностей колебательных уровней молекул определяется преимущественно прямым электронным ударом. На ранней стадии послесвечения разряда (от 50 нс до 15 мкс) изменение заселенностей происходит в результате столкновений первого и второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами; на поздней стадии послесвечения разряда (от 15 до 20 мкс) преобладающим процессом в перераспределении молекул по нижним уровням является VV-энергообмен между молекулами азота. Значение коэффициента скорости (10^{-13} см^3×сек$^{-1}$), определенное в диссертации для реакции ассоциативной ионизации с участием атомов в метастабильных состояниях ^2P и ^2D, улучшает согласие рассчитанных ФРКУ молекулы азота в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ с измеренными на ранней стадии послесвечения; наилучшее соответствие между расчетными и измеренными заселенностями молекул на поздней стадии послесвечения разряда имеет место при значении коэффициента скорости VV-энергообмена K_{01}^{10}=(9±1)×10^{-15} см^3×сек$^{-1}$. Оно согласуется со значением, полученным в ПС ТРПТ при низких давлениях.

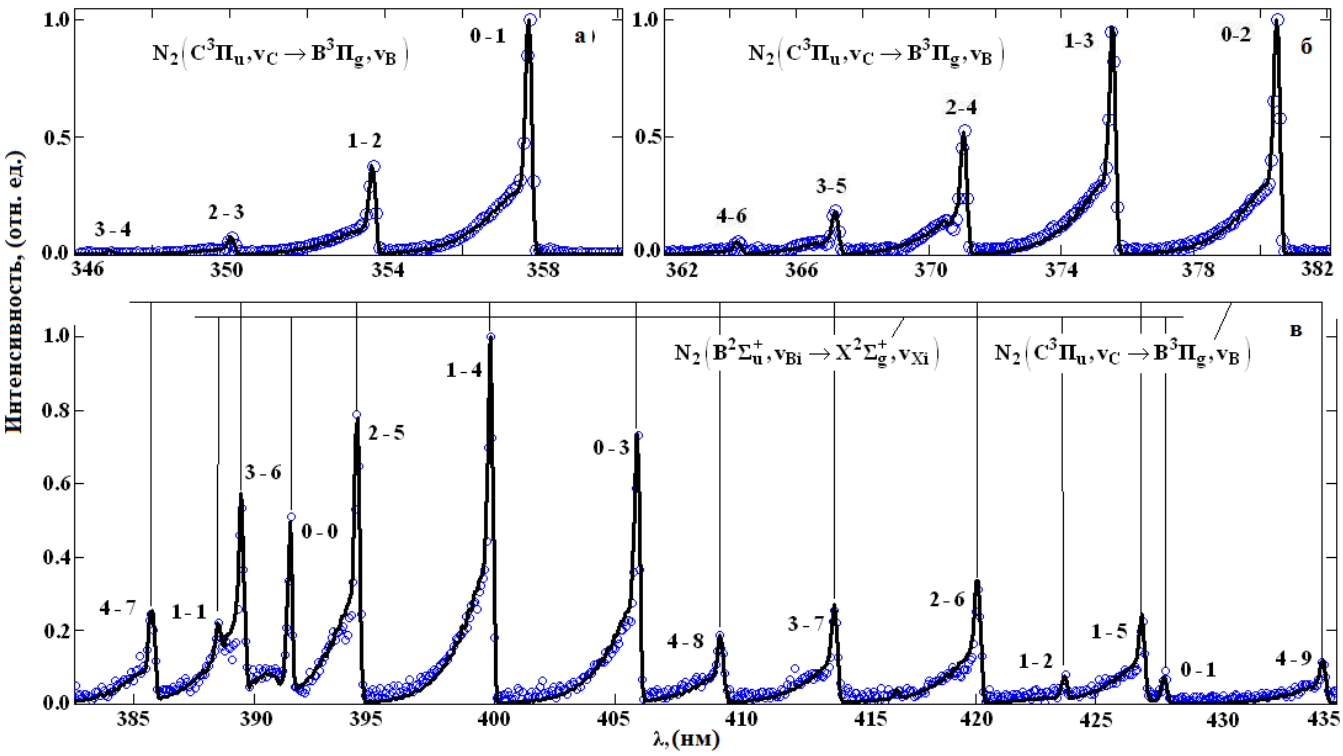

Рис.6. Измеренные (точки) и расчетные (линия) спектры излучения $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$ и $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+ \to X^2\Sigma_g^+\right)$ из приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в азоте при p = 1 Тор, $N_e = 10^{11}$ см$^{-3}$ и напряженности электрического поля 140 В/см: (а) - 340–360 нм; (б) - 360–380 нм; (в) - 380 – 435 нм.

Чтобы усовершенствовать в модели, развитой в диссертации, численное описание в газовых разрядах кинетики высокоэнергетической части ФРЭЭ и концентраций молекул в основном состоянии на высоких колебательных уровнях (>10), а также процессы диссоциации, возбуждения электронных состояний и ионизации молекул и атомов требуются надежные данные о компонентном составе, об абсолютных концентрациях возбужденных частиц и о распределении энергии по внутренним степеням свободы частиц (атомов, молекул и их ионов) в электронно-возбужденных состояниях. **Глава 2** посвящена развитию одной из составляющих уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП - вычислительного модуля для обработки и модели расчета эмиссионных спектров газовых разрядов (рис.1). Исследованы спектральный состав излучения и определены распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы и концентраций возбужденных частиц в пространственно-неоднородных газовых разрядах в азоте и азотосодержащих смесях.

В параграфе 2.1 предложен новый подход в обработке и моделировании спектров испускания НТП. Выполнена селекция атомных линий и молекулярных полос для диагностики поступательной температуры T_g в газовых разрядах. С помощью нового подхода, впервые,

определена T_g и исследованы ФРВУ и ФРКУ: молекулы азота в основном $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденном $C^3\Pi_u$ состояниях, иона молекулы азота в $B^2\Sigma_u^+$ состоянии в СВЧ разряде, возбуждаемого в прямоугольном резонаторе в азоте; молекулы азота N_2 в основном $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденных $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ состояниях, а также иона молекулы азота N_2^+ в состоянии $B^2\Sigma_u^+$ в ТРПТ и СВЧ разряде, возбуждаемого вблизи электрода-антенны в азоте, а также в смесях азота с гелием ($N_2 - He$) и водородом ($N_2 - H_2$); молекулы азота N_2, иона молекулы азота N_2^+ и молекулы гелия He_2 в возбужденных состояниях $C^3\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$ и $D^1\Sigma_u^+, d^3\Sigma_u^+$, соответственно, в отрицательном коронном разряде в гелии He с малой примесью N_2; молекулы азота N_2 и циана CN в возбужденных состояниях $C^3\Pi_u$ и $B^2\Sigma$, соответственно, на стадии электрического пробоя в системе электродов остриё-плоскость в жидком азоте. Вычислительный модуль для обработки и моделирования спектров испускания НТП, состоит из: базы данных излучательных характеристик атомов (водорода, гелия) и двухатомных молекул (гелия, азота, углерода, циана, иона азота), а также спектров испускания, измеренных в различных газовых разрядах и послесвечении. Он включает компьютерные коды для обработки и моделирования спектров испускания атомов гелия и водорода, переходов $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$, $N_2\left(B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+\right)$, $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+ \to X^2\Sigma_g^+\right)$, фиолетовой системы молекулы циана $CN(B^2\Sigma \to X^2\Sigma)$, синглетной $He_2\left(D^1\Sigma_u^+ \to B^1\Pi_g\right)$ и триплетной $He_2(d^3\Sigma_u^+ \to b^3\Pi_g)$ систем молекулы гелия, а также системы Свана молекулы углерода. При обработке и моделировании спектров используются методы неразрешенной вращательной и частично разрешенной колебательной структуры, методы абсолютных и относительных интенсивностей, метод обращения Абеля. Отличительная особенность предложенного подхода от используемых коммерческих программ для расчета и обработки спектров испускания невысокого спектрального разрешения, заключается в том, что не требуется использовать предварительные предположения о характере распределения заселенностей по энергетическим уровням возбужденных частиц. В предложенном подходе допускается: определение набора температур возбуждения, соответствующих различным группам вращательных и колебательных чисел излучающих электронно-возбужденных состояний двухатомных молекул; использование уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП, развитой в диссертации, для определения заселенностей по колебательным уровням молекулы и иона молекулы азота в электронно-возбужденных состояниях.

В параграфе 2.2 диссертации приведены результаты спектральных исследований разрядов постоянного тока, ВЧ и СВЧ разрядов в азоте. Описываются созданные автором диссертации установки для исследований разрядов постоянного тока и безэлектродного ВЧ

разряда индуктивно-емкостного типа методами ЭС. Установки для исследований СВЧ разрядов, возбуждаемых в прямоугольном резонаторе и вблизи электрода-антенны, созданы коллегами из лаборатории «Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов» Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (г. Москва, Россия). Ими же выполнены исследования распределения интенсивностей в спектрах испускания резонаторного СВЧ разряда методами ЭС. Обработка спектров испускания резонаторного СВЧ разряда выполнена автором диссертации. Исследование электродного СВЧ разряда методами ЭС и обработка результатов измерений спектров испускания выполнено при участии автора диссертации. Результаты исследований разрядов постоянного тока, ВЧ и СВЧ разрядов в азоте сравниваются с результатами, полученными методами ОИ и спектроскопии КАРС.

Установлено, что в разрядах постоянного тока, в приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в ВЧ и в резонаторном СВЧ разряде в азоте ФРВУ молекулы азота в состоянии $\mathrm{C}^3\Pi_\mathrm{u}$ подчиняются распределению Больцмана. В разрядах постоянного тока и электродном СВЧ разряде в азоте этот вывод справедлив для ФРВУ молекулы азота в состоянии $\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}$. В резонаторном и электродном СВЧ разрядах распределение заселенностей по вращательным уровням электронного состояния $\mathrm{B}^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота также удовлетворительно описываются формулой Больцмана. В разрядах постоянного тока (3.5–30 Тор), вращательные температуры $T_{rot}\left(\mathrm{C}^3\Pi_\mathrm{u}\right)$ и $T_{rot}\left(\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}\right)$, соответствующие ФРВУ молекулы азота в состояниях $\mathrm{C}^3\Pi_\mathrm{u}$ и $\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}$, находятся в удовлетворительном согласии с вращательной $T_{rot}\left(\mathrm{X}^1\Sigma_g^+\right)$ и поступательной T_g температурами, измеренными методами спектроскопии КАРС и ОИ (таблица). В прикатодной области ТРПТ при низких давлениях температуры $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$ и $T_{rot}\left(\mathrm{C}^3\Pi_\mathrm{u}\right)$, $T_{rot}\left(\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}\right)$ различаются. Состояния $\mathrm{C}^3\Pi_\mathrm{u}$ и $\mathrm{B}^3\Pi_\mathrm{g}$ молекулы азота могут быть использованы для диагностики T_g разрядов постоянного тока в азоте. Поступательная температура, измеренная в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа в азоте на оси разрядной кюветы при низких давлениях (≈ 1 Тор), составляет 950±50 К. Это свидетельствует о том, что её величина при средних давлениях (≈ 20 Тор) заметно больше, чем в пристеночной области 460–540 К (таблица). Это подтверждает полученный ранее вывод о неоднородном пространственном распределении параметров разряда по сечению кюветы. В резонаторном СВЧ разряде и приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в азоте (при давлении ≤ 15 Тор), измеренные $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$, $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$ и $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$ молекул в состояниях $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ и $B^2\Sigma_u^+$, соответственно, совпадают (таблица, рис.6). Вращательные температуры удовлетворительно

согласуются с поступательной температурой T_g, рассчитанной из уравнения теплопроводности. Состояния $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ молекулы и $B^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота могут быть использованы для диагностики поступательной температуры в СВЧ разрядах в азоте. Показано, что в резонаторном СВЧ и ВЧ разрядах в азоте ФРКУ молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$ отличается от больцмановского распределения. В резонаторном СВЧ разряде и в приэлектродной области СВЧ разряда в азоте, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, это наблюдается для ФРКУ иона молекулы азота в состоянии $B^2\Sigma_u^+$. Отклонение от больцмановских распределений обусловлено вкладом вторичных процессов в заселение колебательных уровней состояний $B^2\Sigma_u^+$ и $C^3\Pi_u$. В разрядах постоянного тока и в приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в азоте ФРКУ молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$ подчиняются распределению Больцмана. В обоих разрядах колебательные температуры возбуждения $T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right)$ соизмеримы и лежат в диапазоне 4000–6300 К. Температура $T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right)$ слабо зависит от давления (1–15 Тор). Измеренные абсолютные значения концентраций молекулы азота для уровней v_C =0–4 состояния $C^3\Pi_u$ в разрядах постоянного тока и электродном СВЧ разряде (при низких давлениях 1.0–9.5 Тор), изменяются в диапазонах 10^5–10^9 см$^{-3}$ и 6×10^8–4×10^9 см$^{-3}$, соответственно. В разрядах постоянного тока и в приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в азоте ФРКУ (v_B =3–12) молекулы азота в состоянии $B^3\Pi_g$ отличается от больцмановской. Для уровней v_B =5–12 она описывается формулой Больцмана. Колебательная температура возбуждения $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right)$, соответствующая группе уровней v_B =5–12, в разрядах постоянного тока составляет 4900–5230 К. Она меньше, чем $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right)$, измеренная в СВЧ разряде 7200±800 К. В обоих разрядах, $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right)$ не зависит от давления (1–15 Тор). Для температур возбуждения, характеризующих ФРВУ и ФРКУ нейтральной и ионизованной молекулы азота в возбужденных $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, $B^2\Sigma_u^+$ и основном $X^1\Sigma_g^+$ состояниях в разрядах постоянного тока, резонаторном СВЧ разряде и приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в азоте справедлива следующая иерархия $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right) \geq T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right) > T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right) \geq T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right) \geq T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right) = T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right) = T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right) = T_g$.

В диссертации, впервые, исследовано влияние компонентного состава НТП на спектральный состав излучения, T_g, ФРВУ и ФРКУ в состояниях $B^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота,

$C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ молекулы азота в ПС и приэлектродной области ТРПТ, а также в приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в смесях $He-N_2$ и H_2-N_2 при низких давлениях.

В параграфе 2.3 установлено, что при низких давлениях, в ПС ТРПТ и приэлектродной области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи-электрода антенны, в смеси $He-N_2$ спектральный состав излучения газовых разрядов зависит от процентного содержания гелия и азота в смеси $He-N_2$ при постоянном значении давления и расхода азота. В обоих разрядах, с ростом процентного содержания гелия интенсивности полос $\mathrm{N_2}\left(\mathrm{C^3\Pi_u}\rightarrow\mathrm{B^3\Pi_g}\right)$ монотонно уменьшаются. Поведение интенсивностей полос $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+\rightarrow X^2\Sigma_g^+\right)$ и $\mathrm{N_2}\left(\mathrm{B^3\Pi_g}\rightarrow\mathrm{A^3\Sigma_u^+}\right)$ в зависимости от компонентного состава смеси в разрядах различается: в ПС ТРПТ интенсивности полос $\mathrm{N_2}\left(\mathrm{B^3\Pi_g}\rightarrow\mathrm{A^3\Sigma_u^+}\right)$ и $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+\rightarrow X^2\Sigma_g^+\right)$ монотонно увеличиваются с ростом процентного содержания атомарного гелия в смеси $\mathrm{He\text{-}N_2}$; в приэлектродной области СВЧ разряда интенсивности полос $\mathrm{N_2}\left(\mathrm{B^3\Pi_g}\rightarrow\mathrm{A^3\Sigma_u^+}\right)$ и $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+\rightarrow X^2\Sigma_g^+\right)$ при малых расходах гелия испытывают рост, а при высоких уменьшаются. Моделирование спектров излучения $N_2\left(C^3\Pi_u\rightarrow B^3\Pi_g\right)$, $N_2\left(B^3\Pi_g\rightarrow A^3\Sigma_u^+\right)$ и $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+\rightarrow X^2\Sigma_g^+\right)$ в предположении больцмановского распределения молекулы азота и иона молекулы азота по вращательным уровням удовлетворительно описывают измеренные спектры испускания в ПС ТРПТ и приэлектродной области СВЧ разряда в смеси $He-N_2$. Температуры $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$, $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$ и $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ в приэлектродной области СВЧ разряда не зависят от компонентного состава смеси $He-N_2$ и совпадают в пределах погрешности 480–500 ($\pm$100 К). В ПС ТРПТ температуры $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$ не зависят от компонентного состава и совпадают в пределах погрешности 700–720 ($\pm$80 К). Температура $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$ зависит от расхода гелия при постоянных давлении смеси газа и силы тока в разряде: при малых расходах $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$ совпадает с $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$; при увеличении расхода $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$ больше, чем $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$. Подобное различие в значениях вращательных температур $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$, $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^2\Sigma\right)$ наблюдалось в отрицательном коронном разряде в смеси $He-N_2$ и на стадии пробоя в жидком азоте (параграф 2.4). Температуры $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$ в ТРПТ и приэлектродной области СВЧ разряда равны T_g. Состояния $\mathrm{C^3\Pi_u}$ и $\mathrm{B^3\Pi_g}$ молекулы азота могут

быть использованы для диагностики T_g в обоих разрядах в смеси $He-N_2$. В данных разрядах распределение заселенностей молекул азота по колебательным уровням в состоянии $C^3\Pi_u$ слабо отличается от рассчитанного по формуле Больцмана и не изменяется с ростом процентного содержания гелия в смеси $He-N_2$. Колебательная температура $T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right)$ в приэлектродной области СВЧ разряда и в ПС ТРПТ составляют 5100 ± 600 К и 4900–5300 К, соответственно. ФРКУ (v_B=3–12) состояния $B^3\Pi_g$ заметно отличаются от распределения Больцмана. Заселенности уровней v_B=7–12 монотонно уменьшаются с увеличением номера уровня v_B и удовлетворительно описываются формулой Больцмана. Её структура слабо изменяется с ростом процентного содержания атомарного гелия в смеси $He-N_2$. В ПС ТРПТ значение $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right)$, соответствующее группе уровней v_B=7–12, лежит в диапазоне 6300–6800 К. Оно меньше, чем соответствующее значение 7200 К, измеренное в приэлектродной области СВЧ разряда. В ПС ТРПТ и приэлектродной области СВЧ разряда для поступательной, вращательных температур и колебательных температур возбуждения состояний $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ молекулы азота и $B^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота в смеси $He-N_2$ справедлива следующая иерархия температур: $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right) > T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right) > T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right) \geq T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right) = T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right) = T_g$.

В параграфе 2.4 показано, что в ПС ТРПТ, в приэлектродных областях ТРПТ и СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи электрода-антенны, в смеси N_2-H_2 зависимости интенсивностей излучения полос $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$, $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+ \to X^2\Sigma_g^+\right)$ и $N_2\left(B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+\right)$ от процентного содержания молекулярного водорода различаются. В ПС ТРПТ с ростом процентного содержания водорода интенсивность полос $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$ изменяется незначительно, а $N_2\left(B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+\right)$ заметно уменьшается. В приэлектродной области ТРПТ интенсивности полос $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$ и $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+ \to X^2\Sigma_g^+\right)$ увеличиваются с повышением процентного содержания водорода. В приэлектродной области СВЧ разряда они изменяются немонотонно: растут в диапазоне процентного содержания водорода вплоть до 6% (при процентном содержании азота $\geq 94\%$) и уменьшаются в диапазоне процентного содержания водорода 6–14% (при процентном содержании азота в диапазоне 94–86%). Рассчитанные спектры излучения $N_2^+\left(B^2\Sigma_u^+ \to X^2\Sigma_g^+\right)$, $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$ и $N_2\left(B^3\Pi_g \to A^3\Sigma_u^+\right)$ в предположении больцмановского распределения молекул азота по вращательным уровням в излучающих состояниях удовлетворительно описывают измеренные спектры испускания разрядов.

Исключение составляют переходы $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$ с верхним излучающим состоянием $C^3\Pi_u, v_C=2$. В приэлектродной области СВЧ разряда ФРВУ молекулы азота заметно отклоняется от распределения Больцмана. Возмущение чередования интенсивностей обусловлено кинетикой возбуждения и девозбуждения вращательных уровней состояния $C^3\Pi_u, v_C=2$ молекулы азота. В приэлектродной области СВЧ разряда, в ПС и приэлектродной области ТРПТ в смеси N_2-H_2 температуры $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$, $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$ согласуются в пределах погрешности. Они слабо зависят от компонентного состава смеси N_2-H_2. Температуры $T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right)$, $T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right)$ и $T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right)$ совпадают с поступательной. Состояния $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ молекулы и $B^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота могут быть использованы для диагностики поступательной температуры приэлектродной области СВЧ разряда, в ПС и приэлектродной области ТРПТ в смеси N_2-H_2 при низких давлениях. В приэлектродной области СВЧ разряда и ТРПТ ФРКУ молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$ слабо отличается от распределения Больцмана. Она не изменяется с увеличением процентного содержания водорода в смеси. В ПС и приэлектродной области ТРПТ $T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right)$ составляет 3500–3800 ($\pm$ 400 К). Значение $T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right)$ меньше, чем соответствующее значение, определенное в приэлектродной области СВЧ разряда 6700 ± 520 К. В ТРПТ и приэлектродной области СВЧ разряда, колебательные температуры первого уровня $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ молекулы азота в основном состоянии, определенные по спектрам излучения $N_2\left(C^3\Pi_u \to B^3\Pi_g\right)$, составляют, приблизительно, 1500–2000 К и 4000 К, соответственно.

В ПС ТРПТ и приэлектродной области СВЧ разряда распределения для уровней v_B=3–12 состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота отличаются от распределения Больцмана. Относительные заселенности уровней v_B=7–11 описываются формулой Больцмана с температурой $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right)$. Температура возбуждения этих уровней не изменяется с увеличением процентного содержания водорода в смеси N_2-H_2.

В обоих разрядах, значения температур возбуждения $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right)$ лежат в диапазоне 6100–6600 К (погрешность 11%). Для температур, характеризующих функцию распределения по электронно-колебательно-вращательным уровням в состояниях $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ молекулы азота и $B^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота в исследуемых газовых разрядах в смеси N_2-H_2 справедлива

следующая иерархия температур $T_{v_B}\left(B^3\Pi_g\right) \geq T_{v_C}\left(C^3\Pi_u\right) > T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right) > T_{rot}\left(B^2\Sigma_u^+\right) = T_{rot}\left(B^3\Pi_g\right) = T_{rot}\left(C^3\Pi_u\right) = T_g$.

В главе 3 развита составляющая уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП, в которой учитывается уровневая кинетика молекулы и иона молекулы азота в электронно-возбужденных состояниях (рис.1). Физико-химические процессы с участием частиц в излучающих возбужденных состояниях, представляющих интерес для спектральной диагностики азотной НТП, описываются с разрешением по колебательным уровням. Модель включает базу данных: компонентного состава; концентраций атомов азота и молекул в основном и возбужденных состояниях; коэффициентов скоростей и сечений физико-химических процессов; ФРКУ молекулы азота в возбужденных состояниях, измеренных в проточных реакторах, в газовых разрядах и послесвечении в азотосодержащих смесях. Предложен метод идентификации и установления иерархии физико-химических процессов, которые играют заметную роль в образовании и гибели частиц в возбужденных состояниях, представляющих интерес для спектральной диагностики и приложений азотной НТП в плазмохимических технологиях. Иерархия первичных и вторичных физико-химических процессов, обуславливающих рождение и гибель возбужденного состояния частицы, зависит от условий, компонентного состава и распределения энергии, запасенной во внешних и внутренних степенях свободы плазмообразующего газа, а также от времени пребывания частицы в газовом разряде. В кинетике возбужденного состояния определяющую роль может играть целый набор процессов, состав и количество которых изменяется со временем пребывания частицы в газовом разряде. Создание уровневой полуэмпирической СИМ позволило, впервые: теоретически описать результаты экспериментальных исследований кинетики ФРКУ (v_A=0–13, v_B=0–17, v_C=0–4 и v_{Bi}=0–3) молекулы азота и иона молекулы азота в состояниях ($A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$) и ($B^2\Sigma_u^+$), соответственно, в ПС ТРПТ и СВЧ разрядах в азоте; установить физико-химические процессы, обуславливающие формирование во времени ФРКУ молекулы азота в триплетных состояниях $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$; согласовать рассчитанные и измеренные концентрации ионов и заселенностей молекул и атомов азота в состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Pi_u$ и ^4S, ^2D, ^2P, соответственно; восполнить недостающие уровневые коэффициенты физико-химических процессов и определить их зависимость от поступательной температуры; развить экспериментально-расчетные методики и применить их для диагностики концентрации электронов N_e, напряженности электрического поля E, поступательной T_g и колебательной $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ температуры в ПС ТРПТ и СВЧ разрядах в азоте.

В параграфе 3.1 установлено, что в ПС ТРПТ и СВЧ разряда, возбуждаемого в резонаторе, в азоте при давлениях (1–10 Тор) и поступательных температурах (300–500 К) кинетика электронно-колебательных состояний $C^3\Pi_u, v_C$ молекулы азота определяется процессами возбуждения молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$ из основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ электронным ударом, а также процессами радиационного распада состояния $C^3\Pi_u$, взаимного тушения состояний $A^3\Sigma_u^+$ с образованием состояния $C^3\Pi_u$, предиссоциации колебательных уровней v_C=3 и 4 состояния $C^3\Pi_u$, взаимного тушения состояний $A^3\Sigma_u^+$ и $B^3\Pi_g$ с образованием состояния $C^3\Pi_u$, ступенчатого возбуждения состояния $C^3\Pi_u$ при столкновениях колебательно-возбужденных молекул в основном и состоянии $B^3\Pi_g$. С ростом номера уровня v_C эффективность вклада вторичных процессов в заселение уровней v_C состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота возрастает. Они дают наименьший вклад в заселение уровня v_C=0. Для спектральной диагностики параметров азотной НТП, предпочтительно, использовать электронно-колебательное состояние $C^3\Pi_u, v_C$=0 молекулы азота. С увеличением поступательной температуры T_g эффективность вклада вторичных процессов в заселение колебательных уровней состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота уменьшается. При высоких температурах T_g ($\geq$ 600 К) в ПС ТРПТ и СВЧ разряде, возбуждаемого в открытом волноводе, в азоте преобладающими процессами в заселении колебательных уровней состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота являются электронный удар и их радиационный распад. В ПС ТРПТ в азоте при давлениях (1–10 Тор) и T_g (=300–500 К), основными процессами, формирующими ФРКУ (v_B=0–17) молекулы азота в состоянии $B^3\Pi_g$ являются первичные процессы возбуждения колебательных уровней v_B состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота из состояния $X^1\Sigma_g^+$ электронным ударом, а также вторичные процессы радиационного распада состояния $B^3\Pi_g$, тушения состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота в результате столкновений с $N_2\left(X^1\Sigma_g^+, v\right)$, ступенчатого возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота в результате столкновений молекул азота в метастабильном состоянии $A^3\Sigma_u^+$ с $N_2\left(X^1\Sigma_g^+, v\right)$, дезактивации состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота в результате столкновений с молекулами азота, предиссоциации состояния $B^3\Pi_g$, заселения состояния $\mathrm{B}^3\Pi_g$ в результате взаимного тушения молекул азота в состоянии $A^3\Sigma_u^+$, каскадного заселения состояния $\mathrm{B}^3\Pi_g$ в результате тушения молекул в состоянии $C^3\Pi_u$ на молекулах

азота и радиационного распада состояния $B'^3\Sigma_u^-$. Установленные в диссертации зависимости уровневых коэффициентов скоростей от поступательной температуры играет принципиальную роль при воспроизведении с помощью уровневой полуэмпирической СИМ измеренных ФРКУ молекулы азота в состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$. Вторичные процессы приводят к заметному отклонению от больцмановских распределений ФРКУ молекулы азота в триплетных состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$. Зависимости от времени концентраций молекулы азота на колебательных уровнях в пределах каждого триплетного состояния молекулы азота различаются. Для корректного описания временной эволюции концентраций молекул азота в возбужденных состояниях в азотной НТП необходимо использовать приближение уровневой неравновесной кинетики. Расширение кинетической схемы уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП за счет включения колебательной кинетики электронных состояний молекулы азота и полученное согласие между рассчитанными и измеренными ФРКУ молекулы азота в возбужденных состояниях послужили основой развития экспериментально-расчетных методик для диагностики параметров газовых разрядов в азоте.

Параграф 3.2 посвящен развитию экспериментально-расчетных методик и их применению для определения концентрации электронов N_e, напряженности электрического поля E, поступательной T_g и колебательной $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ температур в СВЧ разрядах, возбуждаемых в прямоугольном резонаторе, открытом волноводе и вблизи электрода-антенны, в азоте. Методики представляет особый интерес для диагностики ВЧ и СВЧ разрядов, в которых величина амплитуды переменного электрического поля не превышает сотни вольт на сантиметр. В диссертации, впервые, приведены результаты определения параметров СВЧ разрядов, возбуждаемых в резонаторе, открытом волноводе и вблизи электрода-антенны, в азоте. Экспериментально-расчетные методики основываются на сочетании уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП и методов ЭС и электрических зондов. Они позволяют существенно расширить возможности спектральных и зондовых методов диагностики. В методиках, исходными подгоночными параметрами являются величины, подлежащие определению - напряженность электрического поля E и концентрация электронов N_e. Температура $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ определяется в результате самосогласованного решения уравнений для ФРЭЭ и концентраций возбужденных частиц. Совпадение измеренных и рассчитанных удельной энергии P_{abs}, поглощенной плазмой, функций распределений электронов и возбужденных частиц по энергиям свидетельствует о том, что найденные значения $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, E и N_e соответствуют экспериментальным условиям.

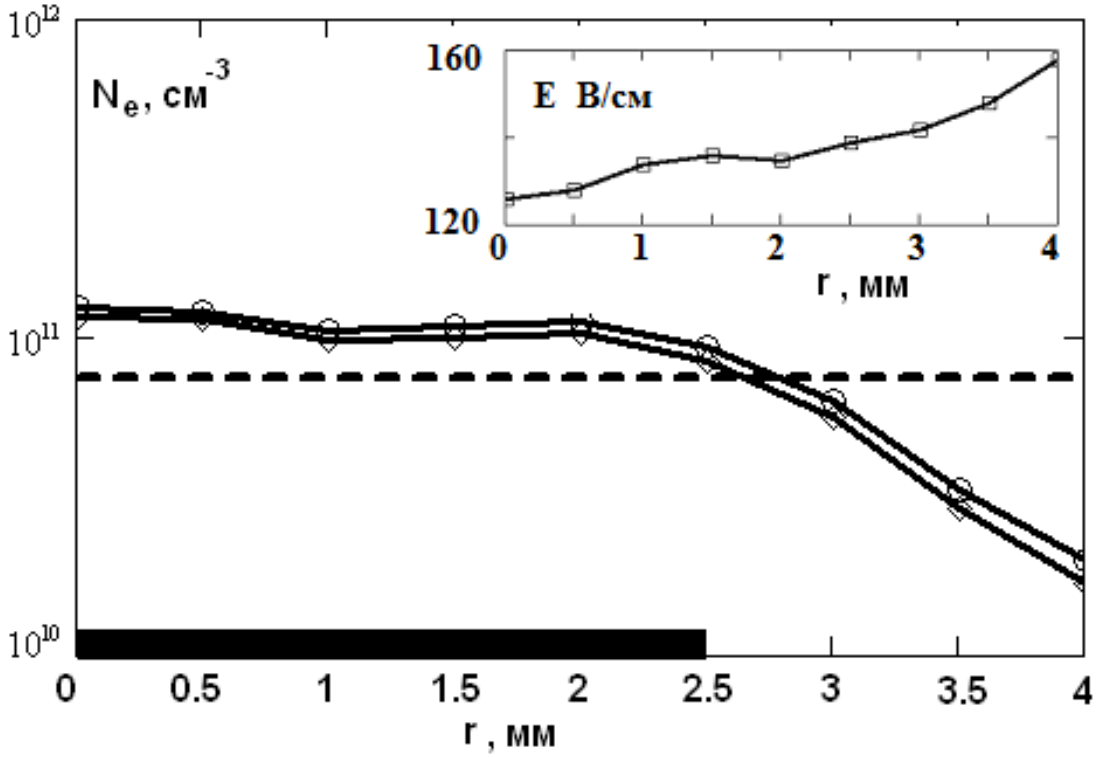

Рис.7 Радиальное распределение концентрации электронов N_e, определенные из абсолютных измерений заселенностей состояний $C^3\Pi_u$ и $B^2\Sigma_u^+$: (◇) - $C^3\Pi_u, v_C = 0$; (○) - $B^2\Sigma_u^+, v_B = 0$. Штриховая линия - критическая концентрация электронов. В верхнем правом углу - радиальное распределение электрического поля E.

Установка для исследований СВЧ разряда, возбуждаемого в открытом волноводе в азоте, создана коллегами из лаборатории «Плазмохимии и физикохимии импульсных процессов» Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (г. Москва, Россия). Ими же выполнены измерения ФРЭЭ зондовыми методами. В диссертации, впервые, выполнено сравнение измеренной и рассчитанной ФРЭЭ в СВЧ разряде, возбуждаемого в открытом прямоугольном волноводе (P_{abs}=1.5$\pm$0.4 Вт/см^3, p=1.7 Тор). Средняя энергия и концентрация N_e электронов, E, T_g и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, определенные с использованием экспериментально-расчетной методики, равняются 2.2 эВ и $(1.5\pm0.24)\times10^{11}$ см$^{-3}$, 55 ± 6 В/см, 1300 ± 200 К и 4500 ± 500 К, соответственно. Средняя энергия и концентрация N_e электронов, полученные с помощью экспериментально-расчетной методики, находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими данными зондовых измерений 2.0 эВ и 3.0×10^{11} см$^{-3}$ (погрешность измерений не превышает 15 – 20%). Расчеты ФРКУ молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$,

выполненные в рамках уровневой полуэмпирической СИМ СВЧ разряда, возбуждаемого в открытом волноводе, показывают, что: она слабо отличается от распределения Больцмана; заселение уровней v_C = 0 – 4 состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота происходит, преимущественно, в результате прямого электронного удара молекул азота из колебательных состояний основного состояния $X^1\Sigma_g^+$, а их дезактивация - в результате радиационного распада. Механизм заселения колебательных уровней состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота совпадает с тем, что предложен в работах [16, 37, 54, 59, 60].

Параметры СВЧ разряда в азоте, возбуждаемого в прямоугольном резонаторе (P_{abs}=0.4 ± 0.1 Вт/см^3, p=1 Тор), являются следующими: N_e=(9.0 ± 2.4) × 10^{10} см$^{-3}$, E =30 ± 6 В/см, T_g =460 ± 50 К и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ = 3500 ± 500 К. Более низкие значения поступательной температуры T_g, концентрации электронов N_e и напряженности электрического поля E в СВЧ разряде в резонаторе по сравнению с их значениями в СВЧ разряде в открытом волноводе приводят к тому, что в СВЧ разряде в резонаторе, вклады первичных и вторичных процессов в заселение уровней состояния $C^3\Pi_u$ становятся соизмеримыми. Эффективность вклада вторичных процессов взаимного тушения молекул азота в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ в заселение излучающего состояния $C^3\Pi_u$ повышается с уменьшением значений T_g, N_e и E. Это подтверждается результатами спектральных измерений и численного моделирования кинетики ФРКУ молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$. Для СВЧ разряда в резонаторе СИМ, используемая в [16, 37, 54, 59, 60] для диагностики $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, не применима.

Параметры приэлектродной области СВЧ разряда в азоте (P_{abs}=7 Вт/см^3, p=1 Тор), возбуждаемого вблизи электрода-антенны, являются следующими (рис. 7): N_e=1.3 × 10^{11} см$^{-3}$, E = 125–140 В/см, T_g = 550 ∓ 50 К и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ = 4500–5000 К. Значения N_e и E согласуются с теми, что получены посредством экспериментально расчетной методики [16, 37, 54, 59, 60]. Значение рассчитанного в рамках уровневой полуэмпирической СИМ разряда удельного энерговклада P_{abs} в приэлектродном слое составляло 5 Вт/см^3. Значение $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, рассчитанное в рамках уровневой полуэмпирической СИМ, равняется 3600 К. Оно меньше, чем соответствующее значение, определенное с использованием экспериментально - расчетной методики [16, 37, 54, 59, 60]. Различие в температурах $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, полученное по модели [16, 37, 54, 59, 60] и уровневой полуэмпирической СИМ, развитой в диссертации, объясняется учетом в ней вкладом вторичных процессов в заселении колебательных уровней состоянии. Из расчетов,

выполненных с использованием уровневой полуэмпирической СИМ следует, что в приэлектродной области СВЧ разряда на формирование заселенностей уровней в состоянии $C^3\Pi_u$ в первую очередь влияют процессы возбуждения из основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ электронным ударом и радиационного распада состояния $C^3\Pi_u$. Для колебательных уровней v_C=3 и 4 состояния $C^3\Pi_u$ соизмеримый вклад дают процессы предиссоциации и возбуждения молекул азота в состояние $C^3\Pi_u$ в результате столкновений колебательно-возбужденных молекул в основном $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденном $B^3\Pi_g$ состояниях. Значения P_{abs}, N_e, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и E, полученные в сферической области электродного СВЧ разряда меньше, чем в его приэлектродной области. Величины P_{abs}, N_e, $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и E равняются 0.1 ± 0.03 Вт/см^3, (8±2.4)·10^{10} см$^{-3}$, 3600 ∓ 500 К и 15±3 В/см, соответственно. Заключения о механизмах формирования ФРКУ молекулы азота в состоянии $C^3\Pi_u$, рассмотренные чуть раньше для СВЧ разряда, возбуждаемого в резонаторе в азота, справедливы для сферической, области электродного СВЧ разряда.

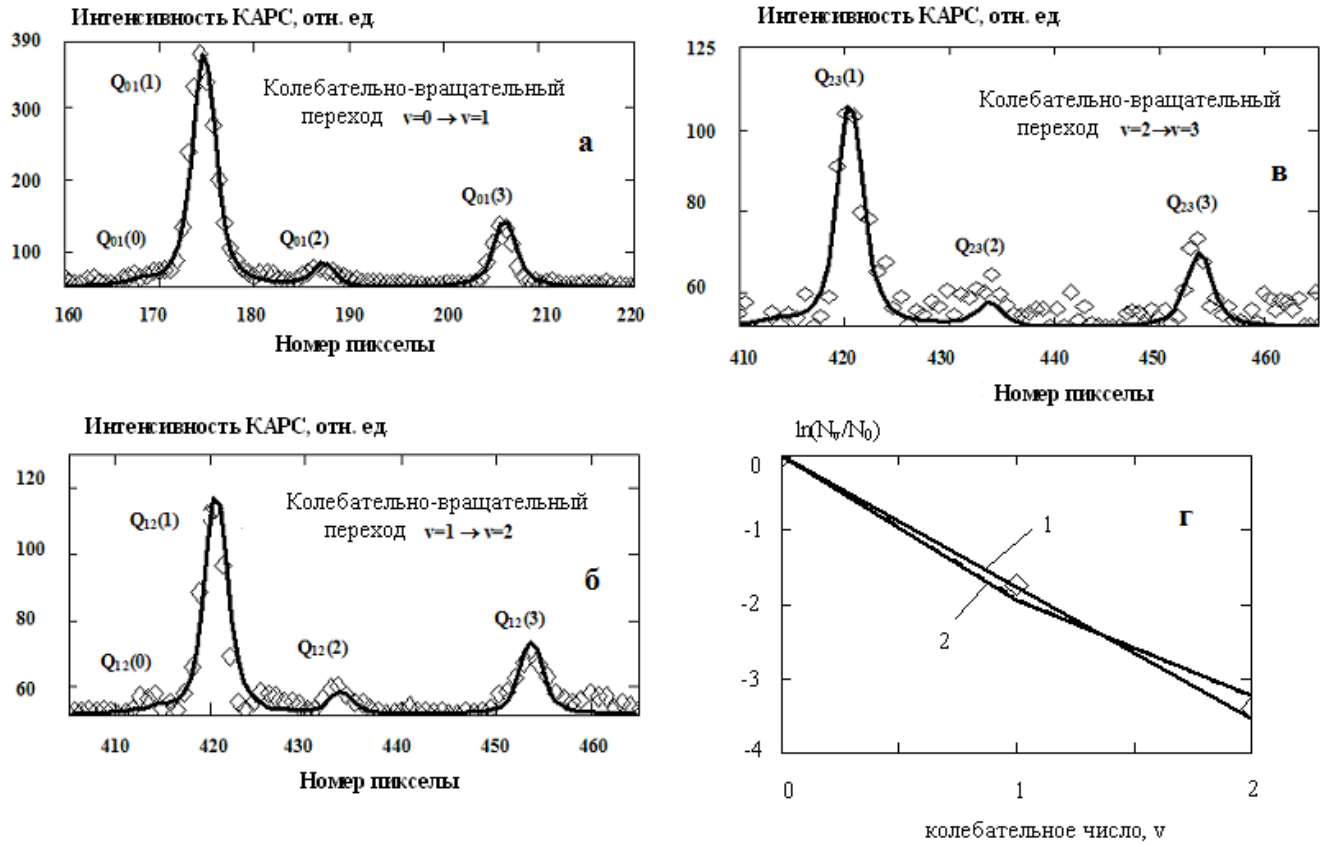

Рис.8. а-в) Сопоставление расчетного (линия) и экспериментального (точки) спектров КАРС в безэлектродном ВЧ разряда индуктивно-емкостного типа (при 1.5 Тор и мощности 0.5

Вт/см^3). Согласие между расчетом и экспериментом достигается при $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$=600 К и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ = 3980 К. г) ФРКУ молекулы водорода, измеренная в безэлектродном ВЧ разряде при давлении 1.5 тор. Линия 1 и 2 - результаты расчета ФРКУ молекулы согласно распределению Больцмана при $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ =3400 К и уровневой полуэмпирической СИМ.

Значения $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ в СВЧ разрядах лежат в диапазоне соответствующих температур, измеренных методами спектроскопии КАРС (таблица). Развитые в данной главе диссертации экспериментально-расчетные методики свидетельствуют об определяющей роли процессов взаимного тушения $N_2\left(A^3\Sigma_u^+\right)$ в кинетике $N_2\left(C^3\Pi_u\right)$ в СВЧ разрядах в азоте при низких давлениях и поступательных температурах (<500 К). ВЧ и СВЧ разряды в водороде при низких давлениях являются следующим примером, в котором иллюстрируется важная роль вторичных процессов с участием синглетных электронно-возбужденных молекул водорода в кинетике ФРКУ молекулы водорода в основном состоянии.

Глава 4 посвящена развитию уровневой полуэмпирической СИМ для оптической диагностики газовых разрядов в водороде и исследованию кинетики возбужденных частиц в водородной НТП методами спектроскопии КАРС, ЭС и численного моделирования. Экспериментальные сведения о ФРКУ молекулы водорода в основном и электронно-возбужденных состояниях малочисленные. Например, для безэлектродного ВЧ разряда индуктивно-емкостного типа и плазмы, образованной в условиях электронно-циклотронного резонанса, в водороде, которые широко используются в плазмохимических технологиях, данные о ФРВУ и ФРКУ молекулы водорода в основном и электронно-возбужденных состояниях отсутствуют.

В параграфе 4.1 выполнены: исследования ФРВУ и ФРКУ молекулы водорода в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ методами спектроскопии КАРС в ВЧ разрядах в водороде; сформированы базы данных значений поступательной температуры T_g, ФРВУ и ФРКУ молекулы в состоянии $X^1\Sigma_g^+$, измеренных в газовых разрядах; созданы экспериментальные установки для исследований ВЧ разрядов в водороде методами спектроскопии КАРС; развиты вычислительные коды для моделирования и обработки спектров КАРС молекулы водорода в водородной НТП; приведены результаты исследований ФРВУ и ФРКУ молекулы в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ посредством методов спектроскопии КАРС в ВЧ разрядах. Впервые, приводятся результаты измерений ФРВУ и ФРКУ молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ посредством

методов спектроскопии КАРС в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа. Установлено, что в безэлектродном ВЧ разряде ФРВУ молекулы водорода подчиняется распределению Больцмана с вращательной температурой $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$, которая совпадает с T_g. Температуры $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ в электродном ВЧ разряде емкостного типа в водороде лежат в диапазоне от 300 К до 360 К, а температура $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ молекулы водорода в основном состоянии не превышает величины 2000 К. Стационарные ФРВУ и ФРКУ молекулы водорода в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа удовлетворительно описываются формулами Тринора и Больцмана, соответственно (рис.8). Измеренные значения вращательной $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и колебательной $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ температуры в безэлектродном ВЧ разряде индуктивно-емкостного типа в водороде превышают соответствующие значения в ВЧ разряде емкостного типа (таблица).

В параграфе 4.2 выполнены исследования ФРВУ и ФРКУ молекулы водорода в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u^-$ в диполярном разряде при низких давлениях в водороде (источник плазмы в условиях ЭЦР) методом ЭС. Установка для исследований водородной НТП, возбуждаемой в условиях ЭЦР, созданы французскими коллегами из лаборатории Субатомной физики и космологии Гренобля, Центра исследования плазмы, материалов и наноструктур, университета им. Ж. Фурье (г. Гренобль). Ими же выполнены исследования распределения интенсивностей в спектрах испускания. Обработка спектров испускания диполярного разряда выполнена автором диссертации. Определены поступательная T_g и колебательная $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ температуры молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$. Рассмотрены: электронные конфигурации молекулы и атомов водорода, включенные в полуэмпирическую СИМ водородной НТП; молекулярные спектры излучения и поглощения, фотохимия молекулы водорода [18]; методы определения T_g по спектрам испускания молекулы водорода; излучательные характеристики молекулы водорода. Сформирована база данных столкновительно-излучательных характеристик водородной НТП. Установлено, что ФРВУ (J'=1–5) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$ являются больцмановскими. Значения $T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ лежат в диапазоне 205–325 К. ФРКУ (v_d=0–2) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$ заметно отличаются от распределения Больцмана. Значение $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ равняется 3100±400 К. Оно заметно выше, чем измеренные значения T_g =420–650 К. Это свидетельствуют о том, что разряд при низких давлениях в водороде является эффективным источником колебательно-возбужденных молекул водорода.

Параграф 4.3 посвящен развитию полуэмпирической СИМ водородной НТП и её применению для исследований кинетики возбужденных частиц в газовых разрядах в водороде. Впервые, теоретическое описание кинетики $H_2\left(X^1\Sigma_g^+,v\right)$ выполнено с явным учетом в кинетической схеме процессов с участием молекулы водорода в возбужденных состояниях, представляющих интерес для ЭС газовых разрядов. Создана база данных параметров водородной НТП. Разработаны согласованные математическая и физическая модели водородной НТП. На основе анализа большого набора экспериментальных и расчетных данных сформированы базы данных значений сечений, коэффициентов скоростей, ФРЭЭ и её основных моментов, измеренных и рассчитанных в газовых разрядах в водороде. Создан самосогласованный набор сечений столкновений электронов с тяжелыми частицами водородной НТП. Проведен анализ процессов, влияющих на ФРЭЭ и, соответственно, на ее моменты в широком диапазоне значений приведенного электрического поля. Из сопоставления измеренных и рассчитанных ФРЭЭ, установлено, что в ПС ТРПТ в водороде при малых значениях $E/N \le 15$ Тд колебательное возбуждение молекул водорода оказывает заметное влияние на ФРЭЭ. Приведено сравнение измеренных ФРЭЭ и ФРКУ молекулы водорода в основном состоянии, с рассчитанными, в рамках, развитой в диссертации, уровневой полуэмпирической СИМ плазмы в водороде. Наилучшее согласие эксперимента и теории имеет место при использовании в расчетах значений $K_{10}^{Mol}\left(T_g\right)$ и $K_{10}^{01}\left(T_g\right)$, полученных с использованием модели Биллинга-Фишера, а также уровневых коэффициентах скоростей колебательно-поступательного VT- и колебательно-колебательного VV- энергообмена энергией между молекулами водорода, определенных по формулам связи при значении параметра межмолекулярного взаимодействия, равного 35.3 нм$^{-1}$. В результате численного моделирования установлено, что ФРКУ ($v = 0$–14) молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ заметно отличаются от распределений Больцмана. Время установления стационарной ФРКУ молекулы водорода в основном состоянии зависит от степени полноты кинетической схемы, описывающей ступенчатое возбуждение колебательных уровней молекулы электронным ударом. При этом стационарная ФРКУ молекулы водорода слабо зависит от числа процессов. Установлено, что конкуренция процессов столкновений первого и второго рода электронов с $H_2\left(\mathrm{X}^1\Sigma_g^+,v\right)$, одноквантового VT- и VV- энергообмена энергией между молекулами водорода, VT- энергообмена энергией между молекулами и атомами водорода приводит к нарушению динамического равновесия между колебательными степенями свободы молекулы водорода и поступательными степенями свободы электронов. Кинетика синглетных состояний и время релаксации энергии по внутренним степеням свободы молекулы водорода зависят от

соотношения величин T_g и $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ в водородной НТП. В водородной НТП, при которых превалирует возбуждение колебательных и электронных состояний молекулы водорода однократным электронным ударом, спектральные измерения временной зависимости интенсивностей излучения для переходов $H_2\left(N^1\Lambda_u \to X^1\Sigma_g^+, v\right)$ ($N^1\Lambda_u$=$2B^1\Sigma_u^+$, $2C^1\Pi_u$, $3B'^1\Sigma_u^+$, $3D^1\Pi_u$, $4B''^1\Sigma_u^+$) молекулы водорода могут позволить получить информацию о величине $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$. Показано, что радиационный распад состояний $N^1\Lambda_u$ молекулы водорода приводит к нарушению динамического равновесия между поступательными степенями свободы электронов и внутренними степенями свободы (колебательной и электронной) молекулы водорода (в пределах комплекса состояний $N^1\Lambda_u$). Оно сохраняется между колебательной и электронной (в пределах комплекса состояний $N^1\Lambda_u$) степенями свободы молекулы водорода. В водородной газоразрядной плазме, в которой явлением поглощения УФ излучения можно пренебречь, из спектральных измерений функции распределения по синглетным состояниям $N^1\Lambda_u$ молекулы водорода можно определить величину $T_v\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ основного электронного состояния. Радиационные переходы $H_2\left(N'^1\Lambda_g \to N^1\Lambda_u\right)$ и $H_2\left(N^1\Lambda_u \to N''^1\Lambda_g\right)$ ($N^1\Lambda_g$=$2EF^1\Sigma_g^+$, $3I^1\Pi_g$, $3H\overline{H}^1\Sigma_g^+$, $3GK^1\Sigma_g^+$, $4P^1\Sigma_g^+$, $4R^1\Pi_g$) приводят к нарушению динамического равновесия между поступательными степенями свободы электронов и электронной степенью свободы молекулы водорода в пределах группы состояний $N^1\Lambda_g$ и уменьшению времени их электронной релаксации. Из излучающих состояний $3GK^1\Sigma_g^+$, $3I^1\Pi_g$ и $3D^1\Pi_u$, которые часто применяются для спектральной диагностики водородной плазмы, предпочтительно использовать состояния $3I^1\Pi_g$ и $3D^1\Pi_u$. Поскольку, в заселение состояния $3GK^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода следует ожидать вклад каскадных излучательных процессов. Ступенчатое возбуждение и дезактивация электронным ударом синглетных состояний $N^1\Lambda_\sigma$ молекулы водорода компенсируют нарушение динамического равновесия между колебательной и электронной (в пределах группы состояний $N^1\Lambda_g$) степенями свободы молекулы водорода, вызванного радиационными переходами $H_2\left(N'^1\Lambda_g \to N^1\Lambda_u\right)$ и $H_2\left(N^1\Lambda_u \to N''^1\Lambda_g\right)$. Роль процессов столкновительной дезактивации $H_2\left(2B^1\Sigma_u^+\right)$, $H_2\left(3B'^1\Sigma_u^+\right)$, $H_2\left(3D^1\Pi_u\right)$ $H_2\left(3GK^1\Sigma_g^+\right)$, $H_2\left(3HH^1\Sigma_g^+\right)$, $H_2\left(3I^1\Pi_g\right)$ и $H_2\left(4R^1\Pi_g\right)$ при соударениях с молекулами водорода не существенна по сравнению с упомянутыми выше столкновительно-излучательными

процессами. Для состояний $2C^1\Pi_u$, $4B''^1\Sigma_u^+$, $2EF^1\Sigma_g^+$ и $4P^1\Sigma_g^+$ необходимо принимать во внимание каскадное заселение состояний $2C^1\Pi_u$ и $4B''^1\Sigma_u^+$ в результате столкновительной дезактивации состояний $2EF^1\Sigma_g^+$ и $4P^1\Sigma_g^+$, соответственно, молекулами водорода.

В предыдущих главах 1–4 диссертации представлены СИМ для оптической диагностики молекулярной НТП. В последней **главе 5** рассмотрена уровневая СИМ для оптической диагностики атомарной НТП - титаносодержащей ЛИП. Испарение материала мишени лазерным излучением находит все большее практическое применение, например, выращивание тонких пленок из оксидов титана (*TiO, TiO*$_2$ и т.д.). Несмотря на ряд преимуществ этого метода по сравнению с традиционными способами получения пленок, одним из главных его недостатков - образование в ЛИП частиц с размерами до десятков микрон, что ухудшает качество пленок. Другим примером, иллюстрирующим негативное влияние подобного явления на качество пленок и покрытий, является образование кремниевых наночастиц в ВЧ разрядах. Оно создает трудности при нанесении пленок и покрытий посредством ионного плазменного травления материалов и реактивного ионного плазменного распыления. Важным этапом перехода от эмпирического метода проб и ошибок к модельным методам оптимизации технологий осаждения пленок является исследование механизмов плазмохимических процессов в ЛИП и ВЧ разрядах. В данной главе создан новый метод выращивания тонких пленок из оксидов титана, который позволяет: устранить образование в ЛИП частиц с размерами до десятков микрон; улучшить оптические свойства осаждаемых пленок. Приведены результаты исследований методами ЭС и численного моделирования титаносодержащей ЛИП при осаждении тонких пленок методом испарения мишени из оксидов титана под действием лазерного излучения в ВЧ разряде в кислороде O_2. Методами лазерного рассеяния и поглощения впервые исследовано образование наночастиц кремния в ВЧ разряде в смесях $SiF_4 - H_2$ и $SiH_4 - H_2$.

В параграфе 5.1 создана установка для исследований ЛИП методами ЭС, а также свойств выращенных пленок из оксидов титана различными методами (*PLD* и *PA-PLD*). Выращивание пленок из оксидов титана основываются на испарении мишени под действием лазерного излучения, в вакууме либо в атмосфере кислорода (метод *PLD*). В диссертации впервые: реализован метод (*PA-PLD*) выращивания пленок, который позволяет устранить образование частиц в пленках: при осаждении пленок методом *PA-PLD* используется ВЧ разряд в кислороде. Для оптической диагностики ЛИП развита уровневая полуэмпирическая СИМ. Модель описывает уровневую кинетику атомов (*TiI*) и ионов (*TiII*) титана на различных стадиях разлета ЛИП во время и после окончания действия лазерного излучения.

Экспериментально установлено, что в исследуемом диапазоне задержек (100–300 нс), в

спектре испускания ЛИП преобладают интенсивности линий *TiI* и *TiII*. Концентрация электронов N_e, определенная из измерений штарковского уширения линий *TiII*, в предположении, что температуры электронов и ионов атома титана совпадают ($T_e = T_i$), слабо меняется в диапазоне $(3.5–1)\times 10^{15}$ см$^{-3}$. Измеренные функции распределения по возбужденным электронным состояниям атомов и ионов титана удовлетворительно аппроксимируются распределениями Больцмана. С ростом плотности лазерного излучения температура возбуждения *TiII* заметно увеличивается. При плотности лазерного излучения 1.75 Дж×см$^{-2}$ диапазон изменения температуры ионизованных атомов титана T_i составляет 25×10^3–11×10^3 K (погрешность < 20%), а при 6 Дж·см$^{-2}$ - 31×10^3–14×10^3 K (погрешность <20%). Температура нейтральных атомов T_a возрастает незначительно. Температуры T_a и T_i слабо зависят от давления кислорода и на различных расстояниях от мишени различаются во всем диапазоне параметров. Выполнено сравнение результатов спектральных измерений и расчетов концентрации электронов, функций распределений по возбужденным электронным состояниям атомов и ионов титана в ЛИП. Измеренные и рассчитанные значения N_e, T_a и T_i находятся в согласии. В результате численного моделирования показано, что эволюцию состояния ЛИП можно разделить на две стадии: раннюю, соответствующую временам задержки вплоть до 10 нс, и позднюю 100–300 нс. Наблюдаемое в эксперименте различие температур *TiI* и *TiII* возникает на поздней стадии вследствие нарушения локально-термодинамического равновесия в плазме. Установлено, что параметры N_e, T_e, T_a и T_i достигают значений, соответствующих условиям локального термодинамического равновесия, за время задержки $t_d \leq 1$ нс. Значения T_e, T_a и T_i совпадают. Это свидетельствует о том, что за формирование функции распределения по возбужденным электронным состояниям атомов и ионов титана отвечают столкновения атомов и ионов с электронами. Ионизация атомов титана электронным ударом и трехчастичная рекомбинация с участием электрона в качестве третьей частицы доминируют в установлении ионизационного равновесия в ЛИП. Предсказанное моделью значение N_e варьируется в пределах 10^{18}–10^{20} см$^{-3}$ и совпадает с её значением, рассчитанным по формуле Саха, при значениях T_e, T_a и T_i в диапазоне 25×10^3–30×10^3 K. Различие T_a и T_i на поздней стадии объясняется тем, что формирование функции распределения по возбужденным состояниям атомов титана определяется возбуждением и де-возбуждением состояний *TiI* электронным ударом, а также их радиационным распадом. В формировании функций распределения по возбужденным электронным состояниям атомов и ионов титана наряду с указанными процессами важную роль играют процессы стимулированного излучения и реабсорбции. Установлено, что свойства пленок, приготовленных методами *PLD* и *PA-PLD*, зависят от плотности лазерного излучения и способа возбуждения ВЧ разряда в камере. В пленках,

осажденных методом *PLD*, содержаться частицами с размерами от 0.2 мкм до 20 мкм и выше. Метод *PA-PLD*, развитый в диссертации, полностью исключает из пленок частицы размерами до 20 мкм и выше. Он позволяет: уменьшить в пленки содержание частиц размерами 0.8 – 2 мкм (при плотности лазерного излучения <2 Дж/см^2); улучшить их стехиометрию, увеличивая процентное содержания кислорода; повысить скорость осаждения пленок до 2.5 Å/с; увеличить величину показателя преломления и коэффициента пропускания. Таким образом, частицы, образованные в результате взаимодействия лазерного излучения с мишенями частично устраняются при использовании ВЧ разряда. Противоположная ситуация возникает в ВЧ разряде, в котором, напротив, наблюдается образование кремниевых частиц в объеме плазмы. Последующий параграф посвящен описанию этого явления.

В **параграфе 5.2** выполнены исследования образования наночастиц кремния в ВЧ разряде в смесях $SiF_4 - H_2$ и $SiH_4 - H_2$ (в диапазоне времени горения разряда от 3 до 40 с). Результаты образования наночастиц в смеси $SiF_4 - H_2$ приводятся впервые. Эксперименты выполнены на установке, созданной итальянскими коллегами из лабораторий института IMIP-CNR (Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, Consiglio Nazionale delle Ricerche) г. Бари (Италия). Для измерений размеров R_p и концентрации N_p наночастиц кремния, автором диссертации, разработаны и созданы методы рассеяния и поглощения лазерного излучения наночастицами, основанные на теории Лоренца-Мие. Установлено, что начало образования частиц в ВЧ разряде в $SiF_4 - H_2$ и $SiH_4 - H_2$ происходит не ранее, чем через 3 с после включения разряда. Процесс образования частиц оказывается чувствительным к полному давлению смеси газов. Образование частиц наблюдается визуально при давлениях >0.5 Тор. Распределение интенсивности рассеянного лазерного излучения частицами однородно по сечению разрядной камеры в смеси газов $SiH_4 - H_2$, в то время как, в смеси газов $SiF_4 - H_2$ наблюдаются отдельные области рассеивания излучения, и локализованное вблизи заземленного электрода. Измеренные N_p и R_p лежат в диапазонах 10^{10} – 10^6 см$^{-3}$ и 20 – 300 нм, соответственно, в смесях газов $SiH_4 - H_2$ и $SiF_4 - H_2$ в диапазоне давлений 1.5–3.5 Тор. В смеси газов $SiH_4 - H_2$, концентрация частиц N_p уменьшается на два порядка, а радиус частиц R_p увеличивается, приблизительно, в 4 раза с увеличением давления от 1.5 до 3.5 Тор. Наблюдается зависимость скорости образования частиц от давления. Это подтверждает вывод, что газофазная нуклеация является доминирующим механизмом их образования. В смеси $SiF_4 - H_2$ образование частиц сходна с той, что установлена для частиц в смеси $SiH_4 - H_2$.

В заключении изложены основные результаты диссертации и положения, выносимые на защиту.

1.Разработаны уровневые полуэмпирические столкновительно-излучательные модели для оптической диагностики азотной и водородной низкотемпературной плазмы, которые воспроизводят большой набор экспериментальных данных. Показано, что модель азотной плазмы в сочетании с методами спектроскопии КАРС, зондовой диагностики и эмиссионной спектроскопии позволяет получать сведения о параметрах разрядов постоянного тока и СВЧ разрядов, недостижимые экспериментальными и теоретическими методами в отдельности.

2.Установлено, что безэлектродный ВЧ разряд индуктивно-емкостного типа, при средних давлениях, характеризуется пространственно - неоднородным распределением поступательной, вращательной и колебательной температур молекулы азота в основном состоянии по сечению разрядной кюветы. В пристеночной области разрядной кюветы колебательная температура заметно выше, чем поступательная и вращательные температуры.

3.Предложен новый подход для моделирования и обработки спектров КАРС молекул азота и водорода, записанных широкополосным способом. Поскольку распределения по колебательным уровням молекул в основном состоянии могут заметно отличаться от распределений, рассчитанных по формулам Больцмана, Тринора и Гордиеца-Тринора, то в отличие от моделей расчета спектров КАРС, представленных в литературе, соответствующая модель, развитая в диссертации, допускает определение распределения по колебательным уровням молекул в основном состоянии с привлечением уровневой полуэмпирической СИМ азотной и водородной НТП. Показано, что сочетание широкополосного способа записи спектров КАРС с таким подходом сокращает время определения поступательной, вращательной и колебательной температур молекул в газовом разряде в несколько раз по сравнению с соответствующим сканирующим способом записи спектров КАРС и их обработки методом амплитуд.

4.Установлено, что непосредственный учет самосогласованного набора уровневых сечений неупругих столкновений электронов с молекулами азота при решении кинетического уравнения Больцмана для электронов позволяет количественно описать результаты измерений нагрева газа, функции распределения электронов по энергиям и функции распределения по колебательным уровням молекулы азота в основном и возбужденных состояниях.

5.Для описания теплоотвода, процессов гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул и рекомбинации атомов азота на поверхности предложен новый подход, который является дальнейшим развитием метода равнодоступной поверхности. Показано, что такой подход позволяет количественно согласовать результаты расчетов и измерений кинетики колебательно-возбужденных молекул азота в основном состоянии и динамики нагрева газа при низких давлениях.

6.Разработана столкновительно-излучательная модель импульсного тлеющего разряда и послесвечения при средних давлениях в азоте. Данная модель позволила исследовать особенности релаксации ФРКУ молекулы азота в основном состоянии. Установлено, что функция распределения по колебательным уровням (на первых пяти уровнях) молекулы азота в основном состоянии отличается от колебательных распределений, рассчитанных по формулам Больцмана, Тринора и Гордиеца-Тринора; на ранней стадии послесвечения разряда изменение заселенностей происходит в результате неупругих столкновений электронов с колебательно-возбужденными молекулами; на поздней стадии послесвечения разряда преобладающим процессом в перераспределении молекул по нижним уровням является колебательно-колебательный энергообмен между молекулами азота. Наилучшее согласие между вычисленными и измеренными функциями распределения по колебательным уровням молекулы азота достигается для величины коэффициента скорости колебательно - колебательного энергообмена, предсказанной квантово-классической модели Биллинга-Фишера.

7.Предложена модель расчета и обработки спектров испускания азотосодержащей плазмы для определения функции распределения двухатомных молекул по вращательным и колебательным уровням в возбужденных состояниях, в которой, в отличие от представленных в литературе, не требуются предварительные предположения о характере распределения заселенностей по вращательным и колебательным уровням молекул. Из сопоставления измеренных и рассчитанных спектров с применением модели установлено, что излучающие состояния $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ молекулы и $B^2\Sigma_u^+$ иона молекулы азота могут быть использованы для диагностики поступательной температуры T_g в разрядах постоянного тока и СВЧ разрядах в азоте. Исключение составляет прикатодная область тлеющего разряда при низких давлениях. Показано, что в прикатодной области первая отрицательная системы иона молекулы азота не может быть использована для диагностики поступательной температуры.

8.Разработана уровневая полуэмпирическая столкновительно-излучательная модель газовых разрядов при низких давлениях в азоте, в которой, в отличие от существующих моделей, описание кинетики электронов, нейтральных и ионизованных молекул азота, проводится с детализацией по колебательным уровням основного и возбужденных состояний, представляющих интерес для спектроскопии испускания и КАРС азотной плазмы. Показано, что установленные в диссертации зависимости уровневых коэффициентов скоростей от поступательной температуры играют принципиальную роль при воспроизведении с помощью уровневой полуэмпирической СИМ измеренных ФРКУ молекулы азота в состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$ в тлеющем разряде постоянного тока и СВЧ разрядах при низких давлениях.

Вторичные процессы приводят к заметному отклонению от больцмановских распределений ФРКУ молекулы азота в состояниях $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ и $C^3\Pi_u$, что особенно выражено при низких значениях давления и поступательной температуры.

9.Предложены экспериментально-расчетные методики для диагностики концентрации электронов, напряженности электрического поля и степени колебательно-поступательной неравновесности СВЧ разрядов (призматический резонатор, прямоугольный волновод, электродный СВЧ разряд) в азоте при низких давлениях. Они основываются на сочетании уровневой полуэмпирической СИМ азотной НТП с методами эмиссионной спектроскопии и электрических зондов. Применение методик для диагностики СВЧ разрядов в азоте позволило установить, что корональная модель не применима для обработки спектральных измерений, выполненных в СВЧ разряде, возбуждаемого в резонаторе и в сферической области СВЧ разряда, возбуждаемого вблизи – электрода антенны. Она справедлива для описания кинетики возбуждения и дезактивации состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота в СВЧ разряде в прямоугольном волноводе и приэлектродной области СВЧ разряде, возбуждаемого вблизи - электрода антенны. Исследования СВЧ разрядов с помощью экспериментально-расчетных методик свидетельствуют об определяющей роли процессов взаимного тушения молекул азота в метастабильном состоянии $A^3\Sigma_u^+$ в кинетике состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота в СВЧ разрядах при низких давлениях и поступательных температурах (<500 К).

10.Предложена столкновительно - излучательная модель водородной низкотемпературной плазмы, описание колебательной кинетики молекул водорода в которой, в отличие от существующих моделей плазмы, выполнено с явным учетом в кинетической схеме процессов с участием молекулы водорода в возбужденных синглетных электронных состояниях, представляющих интерес для практической эмиссионной спектроскопии плазмы. Установлено, что синглетные состояния молекулы водорода играют важную роль в кинетике функции распределения по колебательным уровням (на высоких уровнях) молекулы водорода в основном состоянии.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975.

2. Александров А.Ф., Рухадзе А.А. Физика сильноточных электрозрядных источников света. М.: Атомиздат, 1976.

3. Александров А.Ф., Рухадзе А.А., Тимофеев И.Б. Динамика излучающей плазмы. М.: Издательство Московского Университета, 1990.

4. Смирнов Б.М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1978.

5. Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980.

6. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. Свердловск: Издательство Уральского ун-та, 1989.

7. Бычков В.Л., Васильев М.Н., Коротеев А.С. Электронно-пучковая плазма. Генерация, свойства, применение. М.: Издательство МГОУ, 1993.

8. Автаева С.В. Барьерный разряд. Исследование и применение. Бишкек: КРСУ, 2009.

9. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. Физика тлеющего разряда. СПб: Издательство Лань, 2010.

10. Синкевич О.А., Стаханов И.П. Физика плазмы. Стационарные процессы в частично ионизованном газе. М.: Высшая школа. 1991. 192 с.

11. Жданов С.К., Курнаев В.А., Романовский М.К., Цветков И.В. Основы физических процессов в плазме и плазменных установках. М.: МИФИ, 2000.

12. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Искровой разряд. М. Изд-во МФТИ. 1997. 320 с.

13. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. Физика молнии и молниезащиты. М. Физмат-лит. 2001. 320 с

14. Смирнов Б.М., Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968.

15. Александров Н.Л., Сон Е.Е., Химия Плазмы, т.5, под. ред. Смирнова Б.М., - М.: Атомиздат, 1978.

16. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.

17. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982.

18. Правилов А. М. Фотопроцессы в молекулярных газах. М.: Энергоатомиздат, 1992.

19. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Berlin: Springer, 2000.

20. Кочетов И.В. Полные плазмохимические модели процессов в неравновесной плазме. В кн. Химия низкотемпературной плазмы. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. III / Под ред. акад. Фортова В.Е. М.: Наука (МАИК – Наука / Интерпериодика), 2000. С. 295.

21. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.

22. Guerra V., Sa P.A., Loureiro J. // Eur. Phys. J.: Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 125.

23. Шибкова Л.В., Шибков В.М. Разряд в смесях инертных газов. М.: Физматлит, 2005.

24. Физико-химические процессы в газовой динамике, Справочник Т.1, Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под. ред. Черного Г.Г. и Лосева С.А. М.: Научный мир, 2007.

25. Коссый И.А., Костинский А.Ю., Матвеев А.А., Силаков В.П. Плазмохимические процессы в неравновесной азотно-кислородной смеси. // Труды института общей физики РАН. 1994. Т.47. С. 37.

26. Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Каральник В.Б., Кочетов И.В., Напартович А.П., Трушкин Н.И. // Физика плазмы. 1994. Т. 20. Вып. 6. С. 571 - 584.

27. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г., Рыбкин В.В., Бессараб А.Б. // ТВТ 1998 Т.36 №5 С.706.

28. Нестер С.А., Потапкин Б.В., Левицкий А.А., Русанов В.Д., Трусов Б.Г., Фридман А.А., Кинетико - статистическое моделирование химических реакций в газовом разряде, - М.: Издательство научно - исследовательского института информации и технико - экономических исследований по атомной науке и технике, 1988г.

29. Рыбкин В.В., Титов В.А. Кинетика и механизмы взаимодействия окислительной плазмы с полимерами В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII. Химия низкотемпературной плазмы / Отв. редакторы Ю.А. Лебедев, Н.А. Платэ, В.Е. Фортов. М.: Янус-К, 2005. С. 130.

30. Неравновесные физико-химические процессы в газовых потоках и новые принципы организации горения / Под ред. Старика А.М. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011.

31. Bityurin V., Bocharov A., Filimonova E. // 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition (9-12 January, 2006, Reno). AIAA 2006-1218.

32. Александров А.Ф., Богданкевич Л.С., Рухадзе А.А. Основы электродинамики плазмы. М.: Высш. Школа, 1978.

33. Акишев Ю.С., Баиадзе К.В., Вецко В.М., Напартович А.П., Пашкин С.В., Пономаренко В.В., Старостин А.Н., Трушкин Н.И. // ФП. 1985. Т. 11. Вып. 8. С. 999.

34. Грицинин С.И., Коссый И.А., Силаков В.П., Тарасова Н.М., Терехин В.Е. // ЖТФ. 1987. Т. 57. № 4. С. 681.

35. Вихарев А.Л., Гильденбург В.Б, Ким А.В., Литвак А.Г., Семенов В.Е. // В сб.: Высокочастотный разряд в волновых полях. Горький: ИПФ АН СССР. 1988. С. 41

36. Chrisey D. B., Huber G. K. Pulsed Laser Deposition of Thin Films. New York: Wiley-Intersience Publication, 1994.

37. Зарин А.С., Кузовников А.А., Шибков В.М. Свободно локализованный СВЧ разряд в воздухе. М.: Нефть и газ, 1996.

38. Найдис Г.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1996. Т. 109. Вып. 4. С. 1288.

39. Двинин С.А. Развитие моделей газовых разрядов в постоянных, высокочастотных и и сверхвысокочастотных электрических полях. Дисс. … докт. физико-математических наук. М.: МГУ, 2008. 398 с.

40. Грачев Л.П., Есаков И.Н., Ходатаев К.В. // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 19.

41. Александров А.Ф., Бычков В.Л., Грачев Л.П., Есаков И.И., Ломтева А.Ю. // ЖТФ. 2006. Т 76. Вып. 3. С. 38.

42. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.

43. Фортов В.Е., Храпак А.Г., Якубов И.Т. Физика неидеальной плазмы. М.: Физматлит, 2004.

44. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Прикладная химия плазмы. Т.XI-5 / Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. М.: Янус-К, 2005.

45. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Прикладная химия плазмы. Т.VIII-1 / Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. М.: Янус-К, 2005.

46. Скворцов В.В. Аэродинамические исследования при участии потоков синтезированной и низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2013.

47. Гришина И.А., Иванов В.А., Коврижных Л.М. Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 4. С. 415.

48. Цветков Ю.В. Термическая плазма в нанотехнологиях. Наука в России, 2006, №2, с.4.

49. Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981.

50. Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1996.

51. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеянного света. М.: Наука, 1981.

52. Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А. Диагностика неравновесной химически активной плазмы. М. Энергоатомиздат. 1985. 216 с.

53. Демтредер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента / Под. ред. Собельмана И. И. М.: Наука, 1985.

54. Лелевкин В.М., Оторбаев Д.К. Экспериментальные методы и теоретические модели в физике неравновесной плазмы. Фрунзе: ИЛИМ, 1988.

55. Знаменская И.А., Гвоздева Л.Г., Знаменский И.В. Методы визуализации в механике газа. М.: Московский государственный авиационный институт, 2001.

56. Суржиков С.Т. Тепловое излучение газов и плазмы. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.

57. Суржиков С.Т. Оптические свойства газов и плазмы. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.

58. Задков В. Н., Козлов П. В., Лосев С. А., Павлов В. А. // Журнал Квантовой Электроники. 1988. Т. 157. № 1. С. 118.

59. Григорьян Г.М., Ионих Ю.З. // ТВТ. 1989. Т.27 С.858.

60. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006.

61. Попов Н.А. // Физика плазмы. 2001. Т. 27. № 10. С. 940.

62. Манкелевич Ю. А., Паль А. Ф., Попов Н. А., Рахимова Т. В., Филиппов А. В. // Физика плазмы. 2001. Т. 27. С. 1035.

63. Shirley J.A., Hall R.J., J. Chem. Phys. 1977, v.67, p.2419

64. Massabieaux B., Gousset G., Lefebvre M., Pealat M., J. Physique, 1987, v.48, p.1939

65. Смирнов В.В., Фабелинский В.И., Письма в ЖЭТФ, 1978, т.28, №7, с.461

66. Голубовский Ю.Б., Тележко В.М., Опт. и спектр., 1983, т.54, с.60

67. Михеев И.Д. Бадраутдинов О.Р., Физика Плазмы, 1988, т.14, №9, с.1143

68. Billing G.D., Fisher E.R., Chem. Phys., 1979, v.43, p.395

69. Massabieaux B., Plain A., Ricard A. et. al., J. Phys. B., 1983, v.16, p.1863

70. Bruhl S.P., Russell M.W., Gomez, B.J. et. al., J. Phys. D: Appl. Phys., 1997, v.30, p.2917

71. Ferreira C.M., Touzeau M., et. al., J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1984, v.17, p.4439

72. Plain A., Gorse C. et. al., J. Phys. B: At. Mol. Phys., 1985, v.18, p.843

73. Полак Л.С., Словецкий Д.И., Соколов А.И., Опт. и спектр., 1972, т.32, с.472

74. Cernogora G., Hocard L. et. al., J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1981, v.14, p.2977

75. Голубовский Ю.Б., Тележко В.М, ТВТ, 1984, т.22, №5,с.996

76. Голубовский Ю.Б., Тележко В.М, ЖТФ, 1984, т.54, №7,с.1262

77. Golubovskii, Yu.B., Telezhko, V.M., ТВТ, 1984, т.**22, с.**428

78. Cernogora G., Ferreira C.M. et. al., J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1984, v.17, p.4429

79. Tatarova, E., Dias, F.M. et. al., J. Phys. D: Appl. Phys., 1997, v.**30,** p.2663

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в реферируемых журналах

1.Климов А.И., Мишин Г.И., Федотов А.Б., Шахатов В.А., Распространение ударных волн в нестационарном тлеющем разряде, Письма ЖТФ, 1989, т.15, с.31

2.Бодроносов А.В., Верещагин К.А., Горшков В.А., Ходатаев К.В., Шахатов В.А., Исследование колебательно – поступательной неравновесности тлеющего разряда, ЖТФ, 1994, т.39, с.25

3.Бодроносов А.В., Верещагин К.А., Горшков В.А., Ходатаев К.В., Шахатов В.А., Двухволновая КАРС термометрия газовых разрядов, Квантовая электроника, 1994, т.24, №9, с.832

4.Гордеев О.А., Шахатов В.А., Определение констант скорости VV обмена молекулы азота в тлеющем разряде методом спектроскопии КАРС, ЖТФ, 1995, т.40, №7, с.656

5.Бодроносов А.В., Верещагин К.А., Гордеев О.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А., О возможности невозмущающей диагностики электронного компонента в тлеющем разряде в азоте методом спектроскопии КАРС, ТВТ, 1996, т.34, №5, 1996, с.656

6.Верещагин К.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А., Исследование колебательной кинетики молекул азота методом спектроскопии КАРС на стадиях горения и послесвечения импульсного тлеющего разряда, ЖТФ, 1997, т.42, №5, с.487

7.Cicala G., Shakhatov V.A., De Pascale O., Capezzuto P., Bruno G., Experimental investigation of powder formation in SiF_4-H_2 and SiH_4-H_2 R.F. discharges, Plasma Sources Sci. Technol. 1999, v.8, p.279

8.De Giacomo A., Shakhatov V.A., De Pascale O., Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides, Spectrochimica Acta, 2001, Part B v.56, p.753

9.De Giacomo A., Shakhatov V.A., Senesi G. S., Orlando S., Spectroscopic investigation of the technique of plasma assisted Pulsed laser ablation of titanium dioxides, Spectrochimica Acta, 2001, Part B v.56, p.1459

10.De Giacomo A., Shakhatov V.A., Senesi G. S., Prudenzano F., Plasma assisted Pulsed Laser deposition for optical applications, Applied Surface Science, 2002, v.186, p.533

11.Shakhatov V.A., De Pascale O., Capitelli M., European Physical Journal D: The Atoms, Molecules, Clusters and Optical Physics, 2004, v.29, №20, p.230

12.Shakhatov V.A., De Pascale O., Capitelli M., Hassouni K., Lombardi G., Gicquel A., Measurement of vibrational, gas, and rotational temperatures of $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ in radio frequency inductive discharge plasma by multiplex coherent anti - Stokes Raman scattering spectroscopy technique, Physics of Plasmas, 2005. v.12, №2, p.5436

13.Hassouni K., G. Lombardi, Gicquel A., Capitelli M., Shakhatov V.A., De Pascale O., Nonequilibrium vibrational excitation of H_2 in radiofrequency discharges: A theoretical approach based on coherent anti-Stokes Raman spectroscopy measurements, Physics of Plasmas, 2005, v.12, №2, p.5436

14.Шахатов В.А., Гордеев О.А., Исследования плазмы тлеющего и контрагированного разряда в азоте методами спектроскопии КАРС, оптической интерферометрии и численного моделирования, ЖТФ, 2005, т.75, Вып.12, с.56.

15.Шахатов В.А., Гордеев О.А., Исследования неравновесной плазмы ВЧ - разряда в азоте методом широкополосной спектроскопии КАРС, ТВТ, 2006, т.44, Вып.1, с.16

16.Лебедев Ю.А., Шахатов В.А., Диагностика неравновесной азотной плазмы по излучению второй положительной системы азота, Физика Плазмы, 2006, т.32, №1, с.58

17.Шахатов В.А., Гордеев О.А., Спектроскопия КАРС и оптическая интерферометрия плазмы тлеющего разряда в азоте, ТВТ, 2006, т.44, с.211

18.Лебедев Ю.А., Шахатов В.А., О параметрах неравновесного азотного СВЧ - разряда в трубке в прямоугольном волноводе, ТВТ, 2006, т.44, Вып.5, с.1

19.Lebedev Yu. A., Epstein I. L., Tatarinov A. V., Shakhatov V. A., Electrode microwave discharge and plasma self-organization, Journal of Physics: Conference Series, 2006, v.44, p.30

20.Лебедев Ю.А., Соломахин П.В., Шахатов В.А., Электродный волновой разряд в азоте: структура и газовая температура, Физика Плазмы, 2007, т.33, №1, с.1

21.Шахатов В.А., Гордеев О.А., Спектроскопия КАРС водородной плазмы ВЧ разрядов, Оптика и спектроскопия, 2007, т.103, №3, с.483

22.Шахатов В.А., Гордеев О.А., Спектральные исследования взаимодействия лазерного излучения с мишенями из оксидов титана, ХВЭ, 2007, т.41, №6, с.524

23.Шахатов В.А., Гордеев О.А., Осаждение тонких пленок методом испарения мишени из оксидов титана под действием лазерного излучения в плазме электродного ВЧ–разряда в кислороде, ХВЭ, 2008, т.42, №2, с.173

24.Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Исследования кинетики возбуждения $N_2\left(A^3\Sigma_u^+, v_A\right)$, $N_2\left(C^3\Pi_u, v_C\right)$, $N_2\left(B^3\Pi_g, v_B\right)$ в азотной плазме газовых разрядов методами эмиссионной спектроскопии и численного моделирования, ХВЭ, 2008, т.42, №3, с.207

25.Лебедев Ю.А., Соломахин П.В., Шахатов В.А., Электродный СВЧ - разряд в азоте: структура и свойства приэлектродной области, Физика Плазмы, 2008, т.34, №7, с.1

26.Lebedev Yu.A., Mokeev M.V., Tatarinov A.V., Shakhatov V.A., Epstein I.L., Physics and microstructure of electrode microwave discharge, J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, v.41, 194001

27. Cicala G., De Tommaso E., Raino A.C., Lebedev Yu. A., Shakhatov V.A., Study of positive column of glow discharge in nitrogen by optical emission spectroscopy and numerical simulation, Plasma Sources Sci. Technol., 2009, v.18, 025032

28.Li Z.-L., Bonifaci N., Aitken F., Denat A., Von Haeften K., Atrazhev V.M., Shakhatov V.A., Spectroscopic investigation of liquid helium excited by a corona discharge: evidence for bubbles and “red satellites”, The European Physical Journal - Applied Physics, 2009, v.47 №2, p.22821

29.Li Z.-L., Bonifaci N., Aitken F., Denat A., Von Haeften K., Atrazhev V.M., Shakhatov V.A., Luminescence from Liquid Helium Excited by Corona Discharges, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2009, v.16, №3, p.742

30.Лебедев Ю.А., Мавлюдов Т.Б., Шахатов В.А., Эпштейн И.Л., Карпов М.А. Динамика установления неравновесного СВЧ – разряда на конце цилиндрического электрода в азоте при пониженных давлениях, Физика плазмы, 2010, т.36, №2, с.201

31.Лебедев Ю.А., Мавлюдов Т.Б., Шахатов В.А., Эпштейн И.Л., Неоднородный СВЧ – разряд в смеси азота с водородом, ТВТ, 2010, т.48, №3, с.333

32.Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Столкновительно – излучательная модель водородной низкотемпературной плазы. Процессы и сечения столкновений электронов с молекулами, ТВТ, 2010, т.49, №3, с.265

33.Bonifaci N., Li Z.-L., Denat A., Atrazhev V.M., Shakhatov V.A., Spectroscopic investigations of corona discharge in high pressure helium at 300 K, The European Physical Journal Applied Physics, 2011, v.55, p.13809

34.Li Z.-L., Bonifaci N., Denat A., Atrazhev V. M., Shakhatov V. A., Von Haeften K., Atomic and molecular spectra emitted by normal liquid ^{4}He excited by corona discharge, Fizika Nizkikh Temperature, 2011, v.37, №5, p.321

35.Шахатов В.А., Лебедев Ю.А., Метод эмиссионной спектроскопии в исследовании влияния состава смеси гелия с азотом на характеристики тлеющего разряда постоянного тока и СВЧ - разряда, ТВТ, 2012, т.50, №5, с.705

36.Шахатов В.А., Мавлюдов Т.Б., Лебедев Ю.А., Исследование функций распределения молекулярного азота и его иона по колебательным и вращательным уровням в тлеющем разряде постоянного тока и СВЧ разряде в смеси азота с водородом методом эмиссионной спектроскопии, ТВТ, 2013, т.51, №4, с.612

Публикации в других изданиях

37.Гордеев О.А., Лебедев Ю.А., Шахатов В.А., Основы диагностики химически активной плазмы, в кн.: Приложение к энциклопедии низкотемпературной плазмы, под ред. Е.В. Фортова., т.V-1, Диагностика плазмы, под ред. В.Н. Колесникова, М.: Наука/Интерпериодика 2007, с.445-552.

38.Лебедев Ю.А., Шахатов В.А., Кинетические модели в оптической диагностике неравновесной плазмы газовых разрядов, в кн. Энциклопедии низкотемпературной плазмы под ред. В.Е. Фортова, т. IX-3, Оптика низкотемпературной плазмы, под ред. В.Н. Очкина, М.: Янус-К, 2009, с.73-167.

39.Верещагин К.А., Гордеев О.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А., Определение параметров электронной компоненты в азотной и водородной плазме на основе локальной невозмущающей КАРС диагностики, в кн. «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований», М.: ФИАН, 2009, с.245-258