

УДК 661:533.9.15

ВОССТАНОВЛЕНИЕ BCl_3 В АРГОНО-ВОДОРОДНОЙ ВЧИ ПЛАЗМЕ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

© 2019 г. Р. А. Корнев^{а, *}, П. Г. Сенников^а, Л. В. Шабарова^а,
А. И. Шишкин^б, Т. А. Дроздова^б, С. В. Синцов^с

^аИнститут Химии Высокочистых Веществ им. Г.Г. Девярых РАН
603951, Нижний Новгород, ул. Троишнина, 49, Россия

^бНижегородский государственный технический университет им Р.Е. Алексеева
603115, Нижний Новгород, ул. Минина 24, Россия

^сИнститут Прикладной Физики РАН
603950, Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46, Россия

*E-mail: kornev@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 06.11.2018 г.

После доработки 26.12.2018 г.

Принята к публикации 28.12.2018 г.

Исследованы основные режимы работы ВЧИ плазмотрона с вихревой стабилизацией газового разряда атмосферного давления в условиях аргоно-водородной смеси в диапазоне $\text{Ar}/\text{H}_2 = 12\text{--}4$. Экспериментально исследованы зависимости температуры T_e и концентрации n_e электронов от соотношения Ar/H_2 в чистой аргоновой плазме температура и концентрация электронов составляет 0.88 эВ и $7.6 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно. При уменьшении соотношения Ar/H_2 , температура электронов снижается до 0.42 эВ, а концентрация электронов составляет $8 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Калориметрическим методом проведена оценка температуры газа T_g , которая составляет 2500 К. В реализованных режимах работы ВЧИ плазмотрона исследовали процесс водородного восстановления BCl_3 . Основными продуктами восстановления треххлористого бора являются порошкообразный поликристаллический бор и дихлорборан. Исследована морфология, а также фазовый и примесный состав бора. Средний размер частиц порошкообразного бора составляет 200 нм.

Ключевые слова: ВЧИ плазмотрон, эмиссионная спектроскопия, треххлористый бор, нанобор

DOI: 10.1134/S0023119319030100

ВВЕДЕНИЕ

Разработка плазмохимических процессов на основе ВЧИ плазмотронов большой мощности является актуальной задачей, так как использование данных плазмотронов позволяет осуществлять высокоэнтальпийные процессы, обеспечивая химическую чистоту создаваемой плазмой высокотемпературной области, а также высокую производительность [1–5]. При разработке плазмохимических процессов на базе ВЧИ плазмотрона необходимо определение основных параметров плазмы: температуры газа T_g и концентрации электронов n_e на которые, в свою очередь, оказывают влияние основные технологические параметры, в частности соотношение реагентов и энерговклад. Экспериментальные данные о температуре и концентрации электронов, а также о температуре самого газа в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления, могут быть получены с помощью оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) [6–10].

Процесс водородного восстановления BCl_3 в равновесной плазме исследовался ранее. Например, в дуговом разряде, на плазменной установке мощностью 8–20 кВт при расходе плазмообразующего газа 80% $\text{H}_2 + 20\%$ Ar 100 л/мин и соотношении $\text{H}_2/\text{BCl}_3 \geq 15$ выход элементарного бора составил 70%. Полученные образцы бора были сильно загрязнены примесями, поступающими из материала электродов, а КПД процесса по целевому продукту не превышало 10% [11]. В [12] примерно тот же выход достигался на ВЧ установке в аргоно-водородной струе с высокими (до 16 л/мин) расходами плазмообразующего газа (10% $\text{H}_2 + 90\%$ Ar) и расходом паров хлорида 0.11–0.22 л/мин при температуре плазмы 10000 К. В [13] в ВЧИ плазмотроне при оптимальном расходе плазмообразующего газа 75% $\text{H}_2 + 25\%$ Ar 40 л/мин и соотношении $\text{H}_2/\text{BCl}_3 = 2.6$ выход элементарного бора составил 30%. Сообщалось, что при данных условиях образуется мелкокристаллический порошок с размерами 1.7 мкм. Концентрация бора в

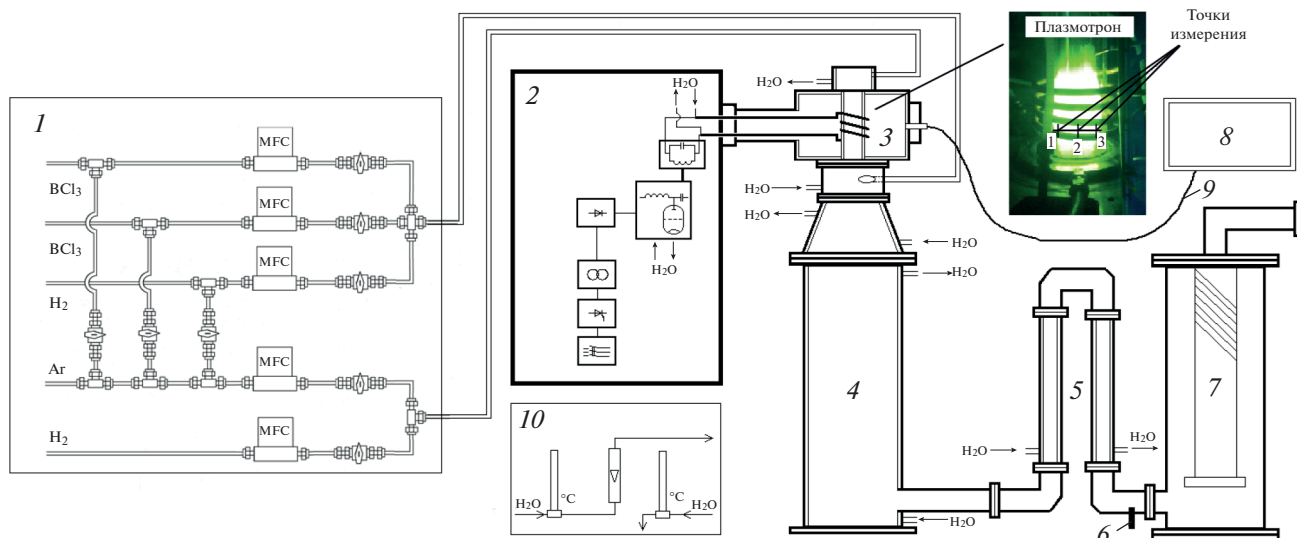


Рис. 1. Общая схема ВЧ установки с ВЧИ-плазмотроном: 1 — газовая панель, 2 — ВЧ генератор ($f = 5.28$ МГц), 3 — ВЧИ плазмотрон, 4 — плазмохимический реактор, 5 — холодильник, 6 — термопара, 7 — фильтр, 8 — эмиссионный спектрометр, 9 — оптическое волокно, 10 — калориметр.

образце составляла не более 99%. Следует отметить, что для создания современных композиционных материалов с высокой механической прочностью на основе бора и его карбида требуется порошкообразный материал с размером частиц 50–300 нм и содержанием примесей на уровне 10^{-3} ат. % [14]. Данный уровень чистоты, а также размер частиц не был достигнут в вышеупомянутых работах.

Целью данной работы было экспериментальное определение основных параметров аргоно-водородной плазмы (температуры и концентрации электронов) в ВЧИ плазмотроне с тангенциальной стабилизацией газового потока при различных соотношениях Ar/H_2 , а также исследование процесса водородного восстановления BCl_3 и получение образцов высокочистого мелкодисперсного бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование ВЧИ-плазмотрона проводили на установке, принципиальная схема которой показана на рис. 1. Частота генератора ВЧ колебаний составляла 5.28 МГц. ВЧИ плазмотрон представлял собой кварцевую трубу, на которой размещался индуктор. В верхней части кварцевой трубы располагалась головка с завихрителем, обеспечивающим тангенциальную подачу плазмообразующего газа в зону разряда.

Запуск ВЧИ плазмотрона проводили при атмосферном давлении с помощью устройства искрового поджига “трансформатор Тесла”. В качестве плазмообразующего газа использовали как чистый аргон, так и смесь аргона с водородом.

С целью оценки мощности, поглощаемой газовым разрядом, составлялось уравнение теплового баланса:

$$W_{\text{in}} = W_d + W_1, \quad (1)$$

где W_{in} — мощность, подводимая к плазмотрону от источника колебаний; W_d — мощность, поглощаемая газовым разрядом; W_1 — мощность, выделяемая в элементах “генератор-плазмотрон”.

Измерение величины W_{in} осуществляли с помощью автоматизированной системы управления генератора, а измерение величины W_1 с помощью водяного калориметра. Таким образом, была определена величина W_d , равная 25 кВт. Скорость плазмообразующего газа $\text{Ar} + \text{H}_2$ при этом составляла 100 л/мин. Удельный энерговыход P (кДж/моль) рассчитывался на основании значений мощности W_b (Вт), и расхода плазмообразующего газа (Q [моль/с]) из соотношения:

$$P = W_p / Q \quad (2)$$

и поддерживался постоянным, равным 350 ± 25 кДж/моль. Мощность, поглощаемая газовым разрядом расходуется на нагрев газа (W_g) и излучение (W_r):

$$W_d = W_g + W_r. \quad (3)$$

В данном эксперименте обе этих составляющих были измерены с помощью водяного калориметра. Считалось, что все излучение поглощается экраном плазмотрона. Так для измерения W_r в экране плазмотрона было предусмотрено водяное охлаждение. Мощность, снятая калориметром,

ром с экрана плазмотрона составила 4 кВт. Для измерения W_g водяное охлаждение было предусмотрено также в плазмохимическом реакторе и специально сконструированном для охлаждения отходящего газа холодильнике. Температура газа на входе в плазмотрон принималась равной 25°C , а на выходе из холодильника контролировалась термопарой и составляла $35 \pm 5^\circ\text{C}$. Мощность, снятая калориметром с холодильного устройства составила 18 кВт. Таким образом, величина W_d , определенная из соотношения (3) составляет 22 кВт и находится в хорошем соответствии с величиной, определенной из соотношения (1).

Соотношение Ar/H_2 в процессе проведения экспериментов изменялось в диапазоне 4–12. Диапазон указанных соотношений определяется стабильной работой ВЧИ плазмотрона. Как известно [15], при добавлении к одноатомному газу газообразных веществ более сложного состава значительная часть энергии тратится на их колебательную накачку и диссоциацию, что приводит к перераспределению температуры газа. Активное сопротивление плазмы возрастает. Для поддержания газового разряда в этом случае требуется повышение электрического тока в индукторе. На практике это приводит к необходимости увеличения подводимой мощности. В противном случае разряд гаснет. При соотношении $\text{Ar}/\text{H}_2 < 4$ и максимальной вкладываемой в разряд мощности, газовый разряд гаснет из-за высокой концентрации в смеси высокоэнтальпийного газа — водорода. При соотношении $\text{Ar}/\text{H}_2 > 12$ и минимальной вкладываемой в разряд мощности, газовый разряд гаснет по причине разогрева и разрушения кварцевой колбы ВЧИ плазмотрона. Таким образом добавка молекулярного газа — H_2 играет роль буфера, который, забирая на себя часть энергии, передаваемой от свободных электронов плазмы, с одной стороны не дает перегреваться стенкам плазмотрона, а с другой, сам становится активным, что важно для процессов водородного восстановления.

Значение температуры газа для смеси $\text{Ar}/\text{H}_2 = 6$ на выходе из плазмотрона определяли из соотношения

$$W_g = C_p Q (T_g - T), \quad (4)$$

где C_p — теплоемкость газовой смеси; Q — расход газовой смеси; T_g — температура газа на выходе из плазмотрона; T — температура газа на входе в плазмотрон. Значение T_g составляет 2500 К.

Эмиссионные спектры плазмы чистого аргона и его смеси с водородом регистрировали в диапазоне 300–900 нм с помощью эмиссионного спектрометра HR4000CJ-UV-NIR с разрешающей способностью 0.3 нм, оптического волокна и коллимационной линзы COL-UV/VIS. Регистрацию эмиссионных спектров проводили в трех точках по

диаметру плазмотрона как показано на рис. 1. На основе полученных спектров проводили оценку температуры электронов в плазме чистого аргона и смеси Ar/H_2 в диапазоне соотношений 4–12.

Исследуемая плазма рассматривается как система частиц, взаимодействие между которыми определяет основные характеристики плазмы и, в частности, создает поле излучения. Следует отметить, что каждому процессу в плазме можно сопоставить обратный ему процесс: возбуждение — де-возбуждение, ионизация — рекомбинация и т.д. Согласно принципу детального равновесия скорости прямых и обратных процессов равны. Поэтому в результате устанавливается такое распределение электронов по энергетическим уровням, которое было бы при полном термодинамическом равновесии. В этом случае количество возбужденных молекул определяется законом Больцмана. Параметром такого распределения является температура электронов, а в коэффициент пропорциональности входят только атомные константы. Отсюда появляется возможность определить температуру электронов путем измерения количества возбужденных атомов.

О количестве возбужденных атомов можно судить по количеству испускаемых ими фотонов. На практике обычно измеряют пропорциональную числу испускаемых фотонов интенсивность спектральной полосы, под которой понимается мощность излучения данной частоты, испускаемой плазмой в некоторый телесный угол, задаваемый условиями эксперимента [10]. Единичный объем плазмы испускает в единичный телесный угол излучение с интенсивностью, равной:

$$I_{ki} = \frac{1}{4\pi} n_k A_{ki} h\nu_{ki} = \frac{1}{4\pi} n_0 \frac{g_k}{g_0} A_{ki} h\nu_{ki} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_e}\right). \quad (5)$$

Измерив относительные интенсивности двух эмиссионных линий и, зная атомные константы перехода, можно определить температуру электронов, сравнивая между собой эти интенсивности [16]:

$$\frac{I_{ki}}{I_{mn}} = \frac{A_{ki} g_k \lambda_{mn}}{A_{mn} g_m \lambda_{ki}} \exp\left(-\frac{E_k - E_m}{kT_e}\right). \quad (6)$$

Аналогичным образом, зная температуру электронов и сравнивая интенсивности линий атомов (I) и однократных ионов (II), можно оценить концентрацию электронов [8, 17, 18]:

$$\frac{I_{ki}^{\text{II}}}{I_{mn}^{\text{I}}} = 2 \frac{A_{ki}^{\text{II}} g_k^{\text{II}} \lambda_{mn}^{\text{I}}}{A_{mn}^{\text{I}} g_m^{\text{I}} \lambda_{ki}^{\text{II}}} \left(\frac{2\pi m_e k T_e}{h^2}\right) \frac{1}{n_e} \times \exp\left(-\frac{E_k^{\text{II}} - E_m^{\text{I}} + E_k^{\text{I}}}{kT_e}\right). \quad (7)$$

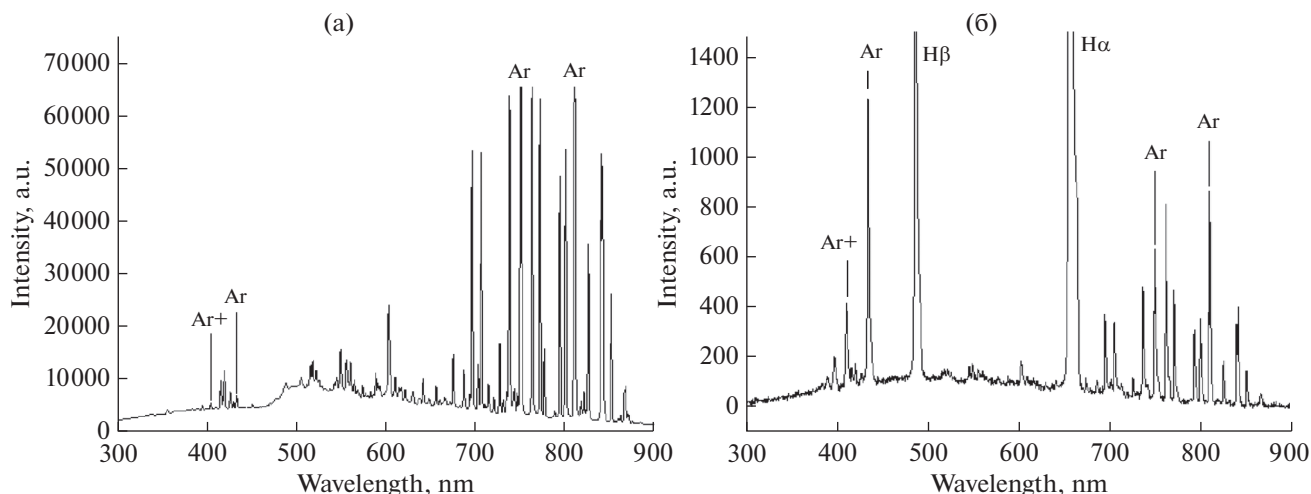


Рис. 2. Характерные эмиссионные спектры ВЧИ-разряда (а) — плазма Ar; (б) — плазма Ar + H₂ (Ar/H₂ = 4, P = 1 атм).

Для определения температуры электронов были выбраны атомные линии аргона с наибольшей вероятностью излучательного перехода 434.51, 750.38 и 811.38 нм [8, 10]. Для повышения точности измерений расчет был выполнен для трех линий, а результат усреднялся. Для оценки концентрации электронов была выбрана линия однократного иона аргона 406.511 нм. Сравнение относительных интенсивностей в этом подсчете проводилось с уже использованными атомными линиями 434.51, 750.38, 811.38 нм [16, 19].

Общую степень конверсии треххлористого бора определяли методом ИК спектроскопии с точностью 3 мол. % на спектрометре Bruker Vertex 80v. Выход конденсированного бора определяли гравиметрическим методом с точностью 1×10^{-3} г. Рентгенофазовый анализ полученных образцов порошкообразного бора проводили на дифрактометре XRD-7000. Морфологию поверхности порошкообразного бора исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе SUPRA 50VP и NEON 40 (Carl Zeiss, Germany). Элементный состав образцов определяли с помощью метода рентгеновского микроанализа на спектрометре Oxford Instruments Company. Примесный состав определяли методом лазерной масс-спектрометрии на приборе EMAL-2. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследовались на приборе NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT с применением лазера с длиной волны 473 нм. Излучение фокусировалось 100× объективом с апертурой NA = 0.95. Определение размера частиц порошка проводили на анализаторе размера частиц SALD 2300 (Shimadzu) методом лазерной дифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны характерные эмиссионные спектры ВЧИ-разряда аргоновой плазмы и плазмы смеси Ar + H₂ при атмосферном давлении. В эмиссионном спектре смеси Ar + H₂ наблюдаются полосы при 486.13 и 656.2 нм атомарного водорода H_β и H_α, соответственно, и отсутствуют полосы молекулярного водорода α-серии Фулхера в области 575–625 нм. Это свидетельствует о практически полной диссоциации водорода при выбранных экспериментальных условиях. Поэтому, можно предположить, что для смеси Ar + H₂ проведение оценки температуры электронов T_e также допустимо.

Определенная по соотношению интенсивностей спектральных полос аргона температура электронов и их концентрация в чистой аргоновой плазме (рис. 2а) составляет 0.88 эВ и 7.6×10^{14} см⁻³. При добавлении водорода температура электронов резко падает до 0.52 эВ и далее при уменьшении соотношения Ar/H₂ (увеличении концентрации водорода в смеси Ar + H₂) продолжает монотонно снижаться до 0.42 эВ при Ar/H₂ = 12. Концентрация электронов при этом уменьшается до 8×10^{12} см⁻³ (рис. 3б). Температура и концентрация электронного газа, полученная для крайних точек плазмотрона, на 10% меньше чем в центральной части. Можно предположить, что при добавлении в плазмообразующий газ водорода, значительная часть энергии расходуется на его диссоциацию. Это подтверждается отсутствием полос молекулярного водорода α-серии Фулхера в эмиссионных спектрах (рис. 2б).

Согласно проведенной оценке температуры газа, в данных экспериментальных условиях, как следует из [20], возможно образование такой активной частицы как H, обладающей также и восстанови-

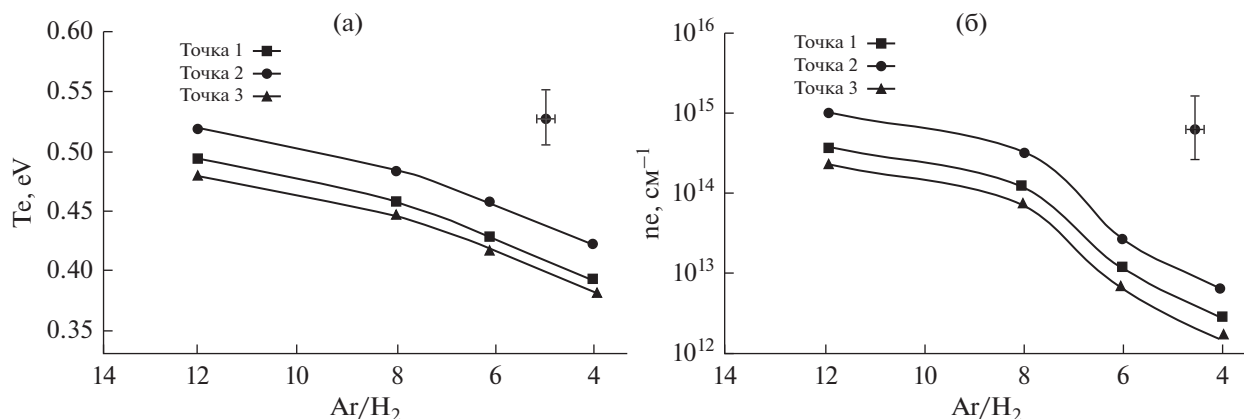
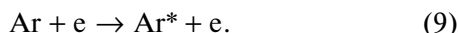


Рис. 3. Зависимость (а) – температуры и (б) – концентрации электронов от соотношения смеси Ar/H_2 .

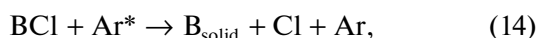
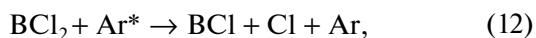
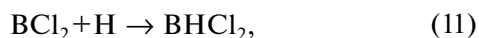
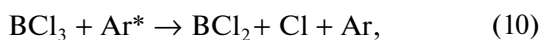
тельными свойствами. Концентрация атомарного водорода при температуре 2500 К достигает 6×10^{15} . Атомизация водорода происходит при $T_g \geq 2000$ К по реакции:



Кроме того в плазме присутствуют атомы аргона в метастабильном состоянии Ar^* время жизни которых составляет ≈ 1.3 с [20]:

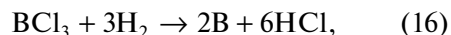


Образование данных частиц определяет пути прохождения конкретных плазмохимических реакций с их участием. В качестве таковых рассмотрим водородное восстановление треххлористого бора (BCl_3). В соответствие с [21] для BCl_3 при данной температуре газа в плазме в заметных количествах образуются следующие частицы: BCl_2 в диапазоне от 2500–3000 К, BCl в диапазоне от 2500–4500 К и Cl в диапазоне от 2500–5500 К. В [22] приводится кинетический анализ системы $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$ и отмечается, что водородное восстановление треххлористого бора до B_{solid} протекает через промежуточные радикалы BCl_2 и BCl с образованием летучих промежуточных веществ HBCl_2 и BH_2Cl . Осуществляя ввод химически-активной смеси $\text{BCl}_3 + \text{H}_2$ в высокотемпературную зону и учитывая возможность образования активных частиц Ar^* и $\dot{\text{H}}$ можно предположить протекание следующих промежуточных реакций:



Основные химические реакции в процессе синтеза бора

Процессы водородного восстановления всегда проводятся в условиях избыточной концентрации водорода [23]. Однако для реализованных экспериментальных условий при мольном соотношении $\text{Ar}/\text{H}_2 = 4$, как уже отмечалось, наблюдаются газодинамические неустойчивости и газовый разряд гаснет. Поэтому для анализа протекания возможных реакций водородного восстановления указанных веществ в рассмотренных экспериментальных условиях целесообразно выбрать мольное соотношение $\text{Ar}/\text{H}_2 = 6$. Соотношение H_2/BCl_3 в процессе восстановления поддерживалось постоянным, равным 10. С целью определения степени конверсии треххлористого бора проводили сравнительные исследования химического состава исходной смеси, подаваемой в плазматрон и газофазных продуктов реакции методом ИК спектроскопии. ИК-спектр исходной смеси $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ показан на рис. 4а. Из спектра видно, что в исходной смеси присутствуют полосы в области 954, 993, 1372, 1421 и 1908 cm^{-1} соответственно, принадлежащие треххлористому бору (BCl_3). В качестве примесей присутствует незначительное количество дихлорборана (BCl_2H) и хлористого водорода (HCl), полосы которых лежат в области 720, 886 и 3000 cm^{-1} соответственно. В газофазных продуктах реакции (рис. 4б), наблюдается существенное снижение интенсивности полос, принадлежащих BCl_3 . Кроме того, появляются полосы с максимумами на 900, 1083, 1097 cm^{-1} , принадлежащие дихлорборану. Полосы, соответствующие моноклорборану в ИК спектре продуктов реакции не наблюдаются. Следовательно можно считать, что реакция (13) не протекает. Основными химическими реакциями в реализованных экспериментальных условиях являются реакции с образованием бора и дихлорборана:



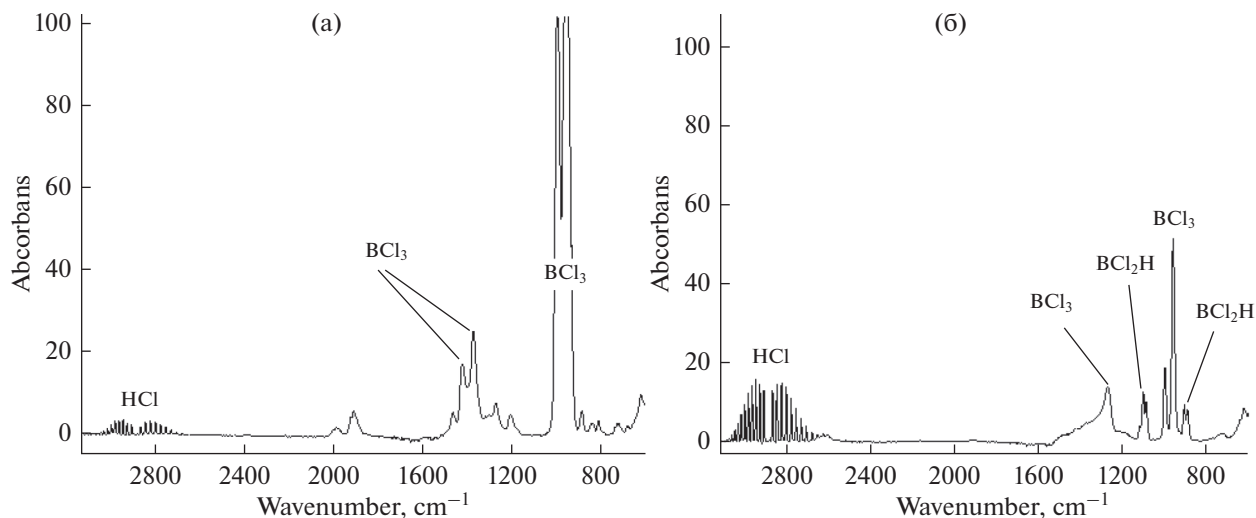


Рис. 4. ИК-спектр исходной смеси $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ (а) и газофазных продуктов реакции на выходе из плазмохимического реактора (б).



С точностью 3% общая степень конверсии треххлористого бора составляет 75%, из которых 10% переходит в побочный продукт – дихлорборан, а 65% в целевой продукт – бор.

Оценка степени конверсии треххлористого бора в бор по составу выходящей из реактора газовой фазы подтверждается расчетом материального баланса с учетом расхода исходного вещества (BCl_3) и собранной твердой фазы – бора.

Исследование морфологии и структуры образцов бора

На рис. 5 показана морфология образцов В и элементный состав по данным рентгено-флюо-

ресцентной спектроскопии. Образец бора представляет собой мелкие частицы, размер которых в основном не превышает 200 нм (рис. 5а). В образце, полученном с использованием треххлористого бора (рис. 5б) кроме основного компонента (бор 98.1 мас. %) содержатся кислород и хлор, концентрация которых составляет 0.9 и 1.0 мас. % соответственно.

Рентгенофазовый анализ образца показан на рис. 6. Основная фаза идентифицируется как β -бор с ромбоэдрической ячейкой. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по ширине пиков – 15 нм. На рентгенограмме также идентифицируется вторая фаза – борная кислота. Этим объясняется наличие кислорода в образце.

В табл. 1 показан примесный состав образца В. Заслуживают внимания примеси углерода, азота, кислорода и хлора. Повышенное содержание кислорода связано, по-видимому, с наличием борной кислоты, что также подтверждается рентгенофазовым и рентгено-флуоресцентным анализом. Углерод, скорее всего, поступает из конструктивных материалов фильтра. Хлор является примесью поступающей в результате восстановления треххлористого бора и идентифицируется также с помощью рентгено-флуоресцентного анализа. Примесь азота поступает в образец в результате абсорбции из воздуха.

КР спектры (рис. 7а), полученные из нескольких точек образца, показывают несколько узких и интенсивных пиков на частотах в области 440 и 761 см^{-1} , на фоне широких полос, характерных для аморфных систем. Так же на фоне широких полос, наблюдаются узкие пики малой интенсивности на частотах 350, 479, 536, 584, 620, 645, 670, 814, 864 и 940 см^{-1} . В качестве особенности можно

Таблица 1. Содержание примесей в образце В

Элемент	С, ат. %	Элемент	С, ат. %
C	≈ 1.3	K	4×10^{-4}
N	≈ 0.8	Ca	4×10^{-3}
O	≈ 2.1	Ti	4×10^{-4}
F	3×10^{-3}	Cr	8×10^{-3}
Na	1×10^{-3}	Fe	5×10^{-2}
Mg	1×10^{-3}	Ni	4×10^{-3}
Al	3×10^{-2}	Mn	9×10^{-4}
Si	7×10^{-3}	Cu	1×10^{-4}
P	2×10^{-4}	Zn	3×10^{-4}
S	$\leq 3 \times 10^{-3}$	Ge	$< 4 \times 10^{-5}$
Cl	1.5	W	$< 1 \times 10^{-4}$

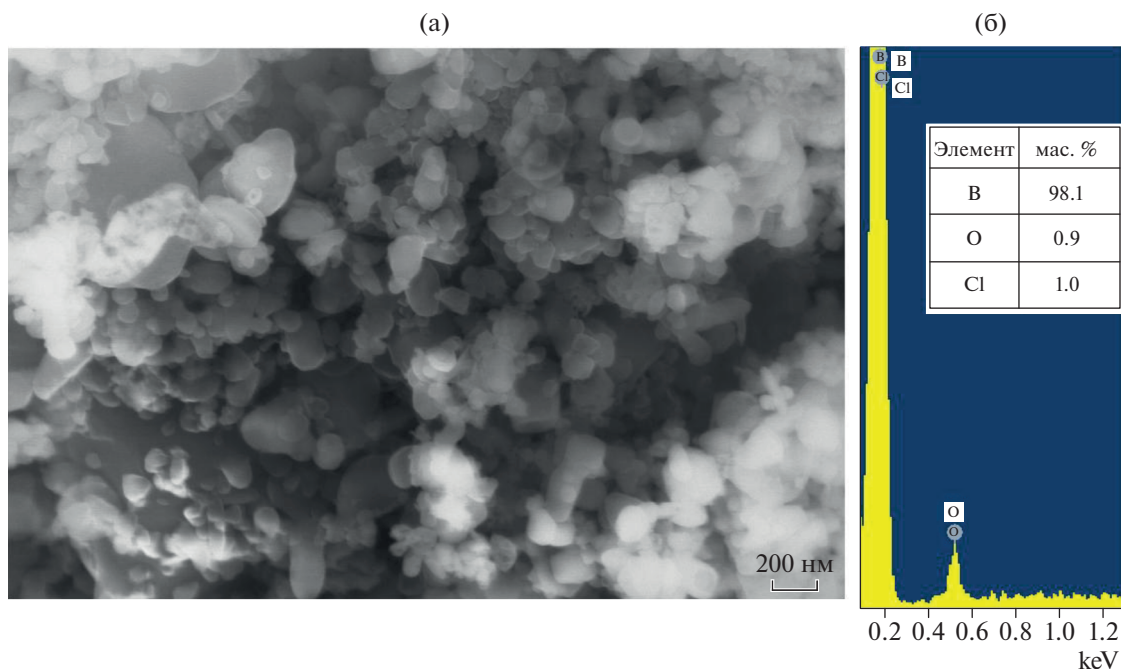


Рис. 5. Морфология (а) и элементный состав (б) образца В, полученного с использованием трихлорида бора.

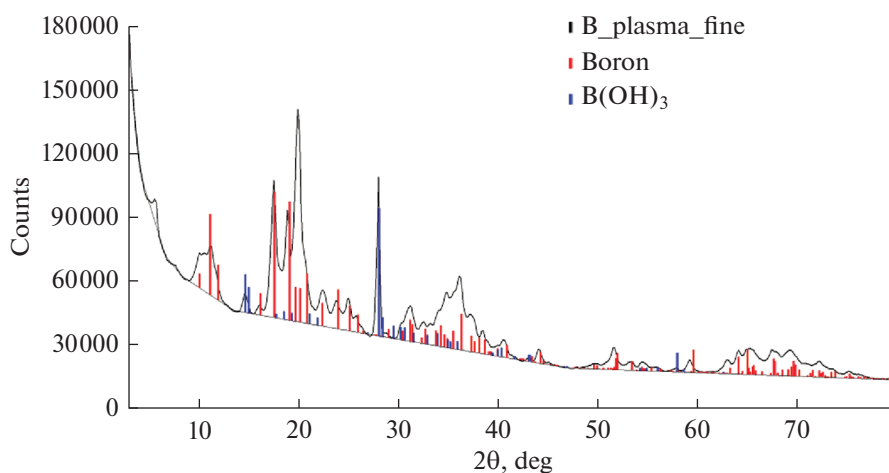


Рис. 6. Рентгено-фазовый анализ мелкодисперсного бора.

выделить полосу на частоте 1100 см^{-1} , характерную для кристаллического β -бора [24]. Полученные данные хорошо коррелируют с данными рентгено-фазового анализа (рис. 6).

Проводя исследование дисперсного состава, для порошка В (рис. 7б) получили распределение от 0.145 до 4.562 мкм, с максимумом распределения при 0.333 мкм, второй менее заметный максимум приходится на 1.984 мкм. В целом 99.9% частиц меньше по размеру 3.755 мкм, а 50% частиц от общего объема меньше по размеру, чем 0.443 мкм. Полученные данные расходятся с дан-

ными о размерах частиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Это можно объяснить агломерированием частиц с размерами 200 нм и менее. Получившийся в результате агломерат невозможно разделить с помощью ультразвука при подготовке пробы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований найден оптимальный режим работы ВЧИ-плазмотрона с тангенциальной подачей газового потока и с использованием в качестве плазмообразующей

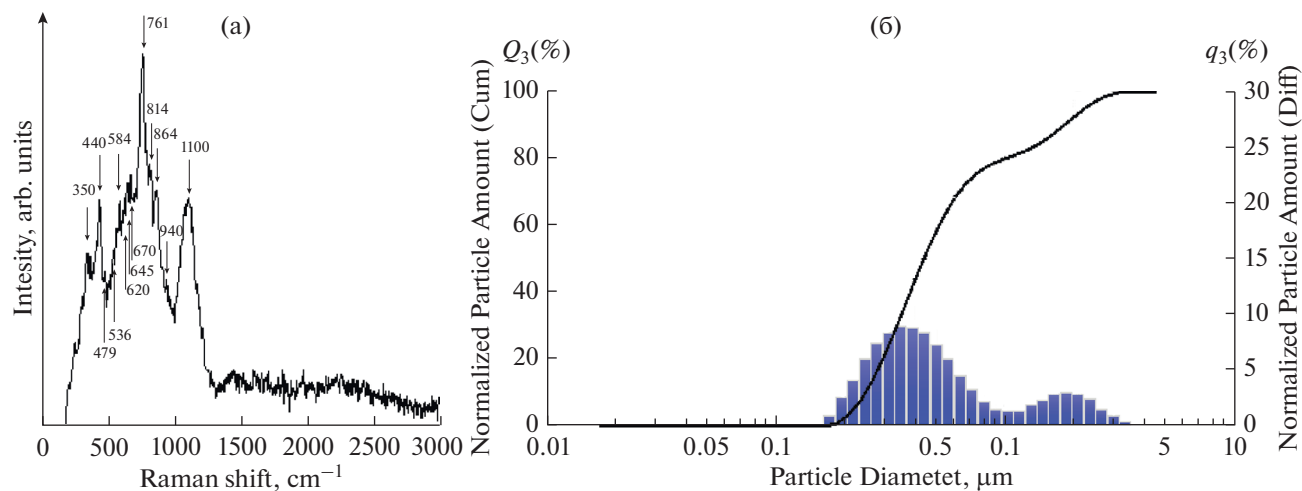


Рис. 7. КР спектр порошкообразного бора (а) и его дисперсный состав (б).

смеси $\text{Ar} + \text{H}_2$. В оптимальных условиях определена температура и концентрация электронов в области индуктора в зависимости от соотношения Ar / H_2 . Калориметрическим методом проведена оценка температуры газа. Также в оптимальных условиях проведено исследование процесса водородного восстановления треххлористого бора. Показано, что основными продуктами реакции являются дихлорборан и поликристаллический бор. Получен нанопорошок бора с характерными размерами 200 нм. Содержание примесей в полученном образце составляет 1×10^{-3} ат. %.

Авторы благодарят Российский научный фонд (грант № 17-13-01027) за финансовую поддержку работы в целом и Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 0095-2016-0006) за предоставление аналитического оборудования для характеристики материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reed T.B. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 821.
2. Eckert H.U. // Report SAMSO-TR-72-227. 1972. Los Angeles.
3. Мазин В.И. // Патент 2233563 RU. 2004.
4. Frolov V., Matveev I., Ivanov D., Zverev S., Ushin B., Petrov G. // Rom. J. Phys. 2011. V. 56. P. 36.
5. Matveev I., Matveyeva S., Zverev S. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2014 V. 42. P. 3891.
6. Vetrov S.I., Spitsyn A.V., Shuvaev D.A., Yanchenkov S.V. // Plasma Physics Reports. 2006. V. 32. P. 418.
7. Гольдфарб В.М., Дресвин С.В. // Теплофизика высоких температур. 1995. V. 3. P. 333.
8. Isola L.M., Gomez B.J., Guerra V. // J. Phys D Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 01520.
9. Greene B.R., Clemens N.T., Varghese P.L., Bouslog S.A., Del Papa S.V. // 55th ALAA Aerospace Sciences Meeting. 2017. P. 0394.
10. Laux C.O., Spence T.G., Kruger C.H., Zare R.N. // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 125.
11. Diana M., Russo G., Mario L. // Intern. Round Table on Study and Applicat of Transport Phenomena in Thermal Plasmas Reports rep. 1.8. 1975. CNRS (France).
12. Cneilleron I., Cruiziat B. // Bull Soc. Chim. 1973. V. 4. P.1207.
13. Murdoch H., Hamblyn S. // Patent 3625846 U S. 1971.
14. Kelina I.Yu., Ershova N.I., Arakcheev A.V. et al. // Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. P. 185.
15. Русанов В.Д., Фридман А.А. // Физика химически активной плазмы. М.: Наука. 1984.
16. Han G., Cho G. // Appl. Sci. Conver. Technol. 2017. V. 26. P. 201.
17. Zhu X.-M., Pu Y.-K. // Plasma Sources Sci. Technol. 2008. V. 17. P. 024002.
18. Jordanova E., de Vries N., Guillemier M., Mvan der Mulen J.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 015208.
19. Bityurin V.A., Grigorenko A.V., Efimov A.V., Klimov A.I., Korshunov O.V., Kutuzov D.S., Chinnov V.F. // High Temperature. 2014. V. 52. P. 31.
20. Raizer Y.P. // Gas Discharge Physics. 1991 (Berlin: Springer).
21. Нестер С.А., Потапкин Б.В., Левитский А.А., Русанов В.Д., Трусев Б.Г., Фридман А.А. // Кинетико-статистическое моделирование химических реакций в газовом разряде М.: ТсНИИ атоминформ. 1988.
22. Fridman A. // Plasma Chemistry. 2008 (New York: Cambridge).
23. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. // Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука. 1980.
24. Lannin J.S. // Solid State Communications. 1978. V. 25. P. 363.