

04;05;07

Инициирование твердофазной химической реакции с помощью оптического и микроволнового облучения

© Г.М. Батанов, Н.К. Бережецкая, И.А. Косый, А.Н. Магунов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

E-mail: kossyi@fpl.gpi.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2006 г.

Экспериментально показано, что при облучении диэлектрических порошков импульсными оптическим и микроволновым излучениями развивается химическая реакция вследствие того, что под действием оптического излучения возникает наведенное поглощение микроволн порошковым слоем, приводящее к нагреву смеси и началу реакции, которая в дальнейшем может поддерживаться за счет собственного тепловыделения.

PACS: 61.43.Gt, 61.80.Ba, 78.70.Gq

При облучении мощным импульсным микроволновым излучением металлдиэлектрических смесей ($Ti+CuO$, $Ti+PbO$) развивается химическая реакция, энерговыделение которой может превышать энергию в импульсе [1]. Механизм инициирования заключается в том, что в смеси металла с диэлектриком возникает низкопороговый микроволновый пробой и образовавшаяся плазма поглощает падающее излучение. Это приводит к локальному нагреву в области контактов и началу экзотермической реакции. Однако в отсутствие металлического порошка в смеси инициировать химическую реакцию с участием одних диэлектриков не удается, так как пробой не возникает, диэлектрические порошки слабо поглощают микроволны и нагрев реагентов отсутствует. Увеличить поглощение микроволн можно, создавая в диэлектриках достаточную концентрацию свободных электронов. Возможен как фотоэлектрический, так и тепловой механизмы увеличения проводимости диэлектрика под действием света.

В данной работе экспериментально проведено инициирование химических реакций при одновременном действии излучения миллиметрового и оптического диапазонов.

Установка состоит из источника микроволн (гиротрона), квазиоптического тракта, держателя образца и устройств диагностики. Длина волны гиротрона 4 мм, длительность импульса до 10 мс, мощность до 250 кВт. Мощность падающего микроволнового излучения измеряется с помощью квазиоптического ответвителя. На оси микроволнового гауссова пучка плотность мощности достигает 20 кВт/см². Диаметр пучка в плоскости образца составляет около 4 см. Схема установки приведена ранее [2].

Образец состоит из диэлектрического порошка (ацетат магния Mg(CH₃COO)₂, окись свинца PbO) или смеси порошков (BaO₂ + Si + SiO₂). Обычные размеры частиц 5–50 мкм. Порошковый слой насыпной плотности толщиной 0.5 мм и диаметром 4 см помещается между двумя кварцевыми пластинками толщиной по 1 мм и диаметром 8 см. Плоскость образца расположена горизонтально, перпендикулярно направлению распространения СВЧ-пучка, который падает на образец снизу. Нагрев образцов под действием микроволнового импульса зарегистрировать не удается, так как поглощение микроволн в таком слое пренебрежимо мало.

В качестве инициатора микроволнового пробоя газа использована титановая стружка, расположенная на верхней кварцевой пластинке. Разряд в газе, прилегающем к поверхности пластинки, является мощным источником оптического излучения [3]. Другой способ оптической подсветки состоял в том, что сверху на кварцевую пластинку были положены две ксеноновые лампы (в виде цилиндрических трубок диаметром 2 см), разряд в которых возбуждался тем же микроволновым импульсом. В обоих случаях область СВЧ-разряда в газе отделена от порошкового слоя кварцевой пластинкой (или дополнительно кварцевой стенкой газоразрядной лампы). Интегральное оптическое излучение регистрировалось с помощью фотоумножителя (спектральная область чувствительности 200–1000 нм). Кварцевая пластинка и стенка ксеноновой лампы пропускают практически все излучение с длиной волны, превышающей 200 нм.

Форма микроволнового импульса показана на рис. 1 (кривая 1). При облучении инициатора, расположенного на кварцевой пластинке, в отсутствие образца происходит микроволновый пробой газа, импульс свечения разряда приведен там же (кривая 2). Окончание импульса свечения совпадает с окончанием микроволнового импульса. Спектр излучения СВЧ-разряда в воздухе атмосферного давления состоит из

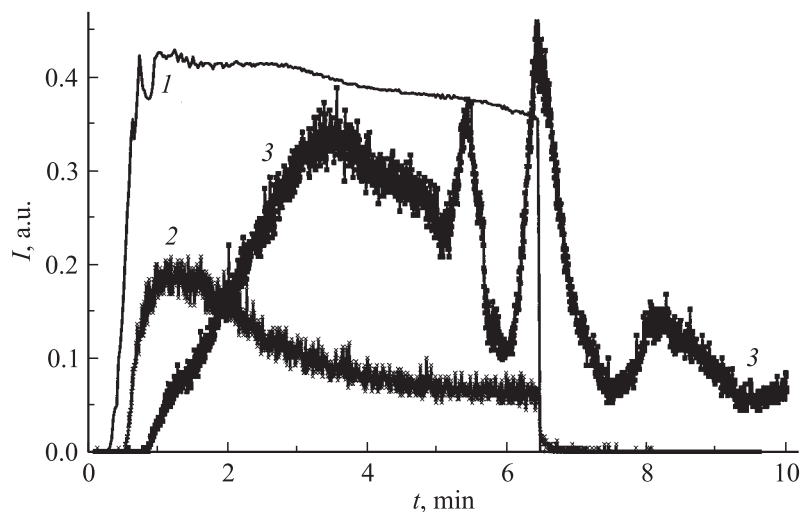


Рис. 1. Огибающая СВЧ-импульса I , оптическое свечение разряда на инициаторе 2, оптическое свечение разряда и реакции в порошковой смеси 3.

континуума и молекулярных полос, он занимает диапазон от вакуумного ультрафиолета до дальнего ИК-диапазона.

Облучение порошковой смеси $\text{BaO}_2 + \text{Si} + \text{SiO}_2$ в отсутствие инициатора не приводит к пробой и появлению свечения и каких-либо изменений в порошке. Смесь не поглощает СВЧ-излучение, так как входящий в ее состав кремний является аморфным и не обладает электропроводностью. При облучении смеси в присутствии инициатора вначале происходит пробой газа, окружающего инициатор, и развивается экзотермическая реакция ($\text{BaO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{BaO} + \text{SiO}_2$) в порошке, отделенном от инициатора и плазмы кварцевой пластинкой. Форма импульса свечения приведена на кривой 3. Осцилляции свечения, начавшиеся через 5 ms после начала микроволнового импульса, связаны с развитием химической реакции. После окончания микроволнового импульса свечение порошковой смеси продолжается вследствие высокой температуры продуктов реакции. Таким образом, оптическое облучение порошковой смеси вызвало наведенную проводимость, поглощение микроволн, пробой газа в порошковом слое, нагрев смеси и химическую реакцию. Для начала химической реакции необходим нагрев смеси на

несколько сотен градусов. Энергия микроволнового импульса (в случае полного поглощения) может однородно нагреть порошковый слой примерно на 100 К. В случае пространственно неоднородного поглощения нагрев может быть выше.

Для заметного поглощения микроволн в тонком порошковом полупроводнике или диэлектрике необходима высокая концентрация свободных электронов в зоне проводимости (по оценке, порядка 10^{16} cm^{-3}). Генерация свободных носителей заряда может происходить под действием двух механизмов: теплового и оптического.

В первом случае под действием внешнего оптического излучения частицы порошка нагреваются, при этом происходит увеличение концентрации электронов проводимости вплоть до равновесного уровня, определяемого шириной запрещенной зоны и температурой образца. Цепь тепловой положительной обратной связи, запускаемая оптическим излучением, выглядит следующим образом: нагрев частиц \rightarrow увеличение концентрации свободных носителей заряда \rightarrow поглощение микроволн \rightarrow нагрев частиц и т.д. Это хорошо известная тепловая неустойчивость. Такой механизм может действовать в полупроводниках со сравнительно узкой запрещенной зоной ($E_g < 1 \text{ eV}$).

Во втором случае межзонные переходы электронов обусловлены поглощением квантов света с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кристалла, свободные носители заряда являются неравновесными. Повышение температуры является теперь следствием фотопроводимости (объемной или поверхностной) диэлектрика, и цепь тепловой положительной обратной связи не является необходимой для нагрева частиц порошка. Этот механизм более вероятен для материалов с широкой запрещенной зоной.

В смеси порошков $\text{BaO}_2 + \text{Si} + \text{SiO}_2$ поглощение света во всем видимом диапазоне спектра обусловлено присутствием кремния. При комнатной температуре $E_g \approx 1.1 \text{ eV}$, что соответствует длине волны $\lambda \approx 1130 \text{ nm}$, лежащей в ближнем ИК-диапазоне. Частицы кремния размером порядка $10 \mu\text{m}$ являются непрозрачными для излучения с длинами волн $\lambda < 700 \text{ nm}$. Определение основного механизма, приводящего к появлению проводимости кремния под действием света, можно провести, пользуясь различием скоростей двух процессов. Фотогенерация свободных носителей безынерционна, ее скорость зависит только от мощности внешнего излучения. Термическое возбуждение свободных носителей является более медленным процессом, чем фотогенерация. Поэтому с уменьшением длительности СВЧ-импульса должна



Рис. 2. Верхняя кварцевая пластинка после оптического инициирования разряда в порошке РbО. Инициирование проведено с помощью двух ксеноновых ламп, расположенных параллельно друг другу. След на кварце указывает на ориентацию ламп.

уменьшаться роль термической генерации свободных носителей заряда. Например, для кремния характерное время термического возбуждения носителей составляет по порядку величины 1 ms. Это проявляется в том, что монокристалл Si (КЭФ-4.5, электронная проводимость, удельное электрическое сопротивление $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$) диаметром 8 cm и толщиной 0.4 mm при облучении мощным СВЧ-импульсом (длительностью несколько ms) разогревается, но коэффициент пропускания СВЧ-пучка при этом растёт, т. е. концентрация свободных носителей заряда практически не увеличивается за время импульса, а проводимость кристалла падает из-за увеличения частоты столкновений носителей с фононами. Поэтому в импульсах длительностью порядка 1 ms наиболее вероятен механизм фотовозбуждения свободных носителей в порошковой смеси.

Микроволновое облучение порошка РbО в отсутствие инициатора не приводит к поглощению микроволн и оптическому свечению. В присутствии инициатора (ксеноновой лампы) в порошке происходит пробой, сопровождающийся свечением, нагревом газа в порах, разбрасыванием порошка и разложением РbО с образованием металлического свинца. Вероятно, поглощение микроволн, пробой и разложение веще-



Рис. 3. Нижняя кварцевая пластинка и порошок PbO после оптического инициирования разряда. Разбрасывание порошка обусловлено нагревом газа.

ства в слое PbO связаны с фотопроводимостью микрокристаллов. Для PbO ширина запрещенной зоны $E_g \approx 2.7$ eV, поглощается оптическое излучение с длинами волн короче 460 nm. Спектр свечения ксеноновой лампы содержит континуум и несколько атомарных линий в области от ультрафиолета до ближнего ИК-диапазона. На рис. 2 показан образец со снятой верхней кварцевой пластинкой и сама эта пластинка со следами металла на поверхности. Часть порошка PbO выброшена давлением газа, нагретого разрядом. На верхней пластинке (рис. 3) со стороны, обращенной к порошковому слою, отчетливо видны следы металла и расплавленного кварца, направление и положение расплавленного участка совпадают с расположением инициатора (двух параллельно расположенных ламп) на противоположной стороне пластинки. Существенно, что расплавление кварца и разложение порошка происходит у поверхности не нижней пластинки (через которую падает снизу СВЧ-пучок), а верхней, через которую порошковая смесь облучается светом.

Аналогичным образом происходит инициирование разряда в ацетате магния. В отсутствие оптического излучения образец, облучаемый микроволновым пучком, не испытывает изменений в течение многих импульсов. Применение инициатора (ксеноновой лампы) приводит к развитию пробоя в порошке, при этом ацетат магния нагревается и

разлагается. Бесцветные кристаллы $Mg(CH_3COO)_2$ поглощают свет в диапазоне длин волн, меньших 400 nm.

Итак, в данной работе показано, что нагрев порошкового диэлектрического слоя, не поглощающего СВЧ-излучение, можно провести, дополнительно воздействуя на образец оптическим излучением, приводящим к возникновению фотопроводимости и развитию разряда в порах между твердыми частицами. В нашем эксперименте оптическое излучение создается вспомогательным низкороговым пробоем газа под действием того же пучка СВЧ-волн, при этом область пробоя отделена от порошкового слоя кварцевой пластинкой (или дополнительно кварцевой стенкой газоразрядной лампы). Механизм образования плазмы в порошковом слое в настоящее время неясен.

Авторы благодарят В.А. Щербакова (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН) за предоставление образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 06-02-16959).

Список литературы

- [1] Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А., Магунов А.Н. // Физика плазмы. 2006. Т. 32. № 6. С. 571–576.
- [2] Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косый И.А. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 7. С. 119–123.
- [3] Батанов Г.М., Грицинин С.И., Косый И.А. и др. // Труды ФИАН. Т. 160. М.: Наука, 1985. С. 174–203.