

УДК 537.525:542.943:546.24/.78

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ОКСИДОВ ТЕЛЛУРА И ВОЛЬФРАМА ИЗ ИХ ХЛОРИДОВ**

© 2010 г.

А.М. Кутыин, В.С. Поляков, А.С. Лобанов, М.Ф. Чурбанов

Институт химии высокочистых веществ РАН, Н. Новгород

kutyin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 06.11.2009

На основе разработанной математической модели плазмохимического осаждения на внутреннюю поверхность опорной трубки (реактора), идентификация которой выполнена по результатам экспериментальных исследований, выявлены макрокинетические закономерности плазмоконденсации TeO_2 – WO_3 из хлоридов соответствующих элементов во взаимосвязи с тепловыми условиями проведения процесса. При установленных потоковых соотношениях реагентов, давлении, температурном режиме реактора и уровне плазмохимического воздействия, в соответствии с наблюдениями, в зоне коаксиально-цилиндрического емкостного разряда происходит практически полное осаждение оксидов теллура и вольфрама из соответствующих хлоридов. Оптимальный уровень плазмохимического воздействия и последующая термообработка осадка позволяют получить требуемые заготовки для волоконных световодов.

Ключевые слова: макрокинетическая модель плазмохимического осаждения, оксиды теллура и вольфрама, заготовки волоконных световодов.

Введение

Экспериментально реализованный процесс плазмохимического осаждения TeO_2 – WO_3 в коаксиально-цилиндрическом емкостном разряде [1] свидетельствует о перспективности данного метода для получения стеклообразных заготовок волоконных световодов. Выполненный в указанной работе анализ исходных и конечных стационарных состояний на основе неравновесной химической модели плазмы (НХМП) характеризует возможность и условия осаждения и, являясь отправной точкой моделирования процесса, несомненно, требует кинетического дополнения для определения скоростей плазмохимической конденсации и закономерностей распределения компонентов по длине опорной трубки.

При организованном потоке газообразных реагентов указанная система с позиции моделирования процесса осаждения рассматривается как проточный плазмохимический реактор. Поскольку осаждение происходит только в зоне воздействия плазмы, то для получения равномерного осадка по всей длине трубки конструктивно реализовано движение зоны плазмы навстречу потоку вдоль трубки [1].

Цель работы – построение математической модели плазмохимического осаждения на внутреннюю поверхность реактора, идентификация ее параметров по результатам выполненных

экспериментальных исследований и выявление макрокинетических закономерностей плазмоконденсации TeO_2 – WO_3 из хлоридов соответствующих элементов в коаксиально-цилиндрическом емкостном разряде во взаимосвязи с тепловыми условиями проведения процесса.

**Модель плазмохимического осаждения
в проточной системе**

В основу математической модели положено так называемое диффузионное приближение для гетерогенного процесса конденсационного образования осадка на внутренней поверхности цилиндрического реактора. При этом лимитирующей и определяющей скоростью всего процесса считается скорость диффузионной доставки компонентов на реакционную поверхность из активной центральной зоны «плазменного шнура», значительно меньшая скорости плазмохимической конденсации.

В рассматриваемой многокомпонентной системе при наличии газа-носителя смесь по отношению к другим компонентам можно считать разбавленной. При этом диффузионный поток J_i для i -го компонента с позиции неравновесной термодинамики выражается через градиент химического потенциала μ_i [2]:

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \nabla \mu_i = -D_i c_i \nabla \tilde{\mu}_i, \quad (1)$$

где D_i и c_i – коэффициент диффузии и концентрация выделенного компонента. Представленный вариант соответствует так называемому линейному приближению, когда в рассматриваемой задаче исходное стационарно-неравновесное состояние близко к конечному. Отметим, что в термодинамические формулы, как правило, входит приведенный, т.е. деленный на температуру T химический потенциал, чаще в безразмерной форме $\tilde{\mu}_i = \mu_i/RT$.

Входящий в (1) градиент приведенного химического потенциала достигает больших значений и явно выходит из области линейной зависимости потока от соответствующей ему термодинамической силы для большинства диффундируемых соединений. Определение нелинейных диффузионных потоков выполнено по методу диффузионных реакций Франк-Каменецкого [3], где квазихимическому уравнению $A_i = *A_i$ доставки i -го компонента из плазменного «шнура» в пристеночную область конденсации соответствует поток:

$$J_i = \frac{1 - \exp(*\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i)}{1 + \frac{\exp(*\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i)}{\beta_{*A_i} c_{*A_i}}}. \quad (2)$$

В случае малых разностей $*\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i$ (малых пересыщений) соответствие с линейным вариантом потока (1) достигается, если кроме сохранения линейного члена ряда экспоненты конкретизировать коэффициенты массоотдачи $\beta_i = D_i/\Delta x$ и наряду с концентрациями считать их равными для диффундируемых реагентов и продуктов уравнения $A_i = *A_i$.

Симметризованная форма уравнения (2) получается умножением её числителя и знаменателя на $\exp(-(*\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i)/2)$ и использованием гиперболического тангенса:

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{\Delta x} \operatorname{th}\left(\frac{*\tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i}{2}\right), \quad (2')$$

где Δx – радиальное расстояние от цилиндрического «плазменного шнура» до поверхности конденсации.

При лимитируемой диффузией скорости конденсации дифференциальные уравнения материального баланса по компонентам для стационарного режима реактора вытеснения имеют вид:

$$\frac{d\dot{n}_i}{dz} = L_r J_i, \quad 1 \leq i < I, \quad (3)$$

где $\dot{n}_i(z)$ – искомые интегральные потоки (моль/с) компонентов по сечениям z координаты реактора, L_p – площадь поверхности конден-

сации из плазмы на единицу длины реактора (периметр реакционной поверхности).

Состав проточной системы определяется локальным по сечениям реактора экстремальным принципом анализа стационарно-неравновесных состояний, сформулированным в потоковых величинах. Система уравнений по структуре аналогична балансным уравнениям (11)–(14) из сообщения [1] с заменой относительных мольных величин на мольные потоки (отмечены верхней точкой).

$$\dot{n}_i = \dot{n}_f \exp\left(\sum_j a_{ij} \lambda_j + \sum_l a_{il} \lambda_l - g_i\right).$$

Решение такой системы в виде компонентных потоков по сечениям проточного плазмохимического реактора определяет входящие в кинетические уравнения (3) концентрационные величины: мольную долю, объемную концентрацию i -го компонента, а также линейную скорость газового потока:

$$y_i = \dot{n}_i/\dot{n}, \quad c_i = \dot{n}_i/\dot{V}, \quad v = \dot{V}/S_0. \quad (4)$$

Кроме площади поперечного сечения реактора S_0 в уравнения (4) входят: мольный поток газа \dot{n} (соответствующий газовой фазе индекс f опущен) и объемный поток \dot{V} :

$$\dot{n} = \sum_i \dot{n}_i, \quad \dot{V} = \frac{\dot{n}}{P} \cdot \frac{RT}{p^0}. \quad (5)$$

Решением аналогичной (11)–(14) из сообщения [1] системы потоковых уравнений являются химические потенциалы λ_j независимых компонентов (элементов), которые определяют приведенный химический потенциал i -го вещества:

$$\tilde{\mu}_i = \sum_j a_{ij} \lambda_j. \quad (6)$$

Отражающая конденсационное пересыщение термодинамическая сила, представленная в (1) градиентом приведенного химического потенциала, в нелинейном варианте задачи определена соотношением

$$\nabla \tilde{\mu}_i \approx \frac{1}{\Delta x} \operatorname{th}\left(\frac{* \tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i}{2}\right).$$

Вычислительная процедура, которая на каждом шаге решения системы дифференциальных уравнений (3) с правой частью (2') требует итерационного решения системы балансных потоковых уравнений, предопределила использование конечно-элементного алгоритма. При этом изменение потоков на длине Δz между сечениями реактора за счет перехода компонентов из плазмы в зону конденсации принимает вид:

$$\Delta \dot{n}_i = -\Delta z \cdot L_p \frac{D_i c_i}{\Delta x} \operatorname{th}\left(\frac{* \tilde{\mu}_i - \tilde{\mu}_i}{2}\right). \quad (7)$$

В процессе конденсации отмеченная передней звездочкой величина $^* \tilde{\mu}_i$ как результат решения потокового варианта системы уравнений (11)–(14) из сообщения [1] определяет конечное предельно возможное по содержанию конденсата состояние. Решение той же системы $\tilde{\mu}_i$ без учета конденсированных компонентов характеризует исходное состояние газовой плазмы. Если дополнительно учитывать пристеночную конденсационную релаксацию, то указанную систему на каждом шаге требуется решать третий раз, выделяя конденсационную часть из диффузионно доставляемых компонентов.

Уравнение теплового баланса (8) для стационарного потока газоразрядной плазмы (индекс p) дополняет динамические уравнения материального баланса (3). Изменения энтальпии проточной системы по сечениям реактора, обусловленные плазмохимическими превращениями и изменением её температуры в левой части уравнения (8) должны соответствовать энергетическим источникам и стокам в правой части этого уравнения:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{d\dot{n}_{pi}}{dz} \bar{H}_{pi} + \frac{dT}{dz} \left(\sum_i \dot{n}_{pi} \bar{C}_{pi} \right) = \\ = q - K_{p \rightarrow h} L_p (T - T_w) - \\ - c_0 \tilde{\varepsilon}_{e \rightarrow h} L_p \left(\left(\frac{T_e}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_h}{100} \right)^4 \right) - \\ - c_0 \tilde{\varepsilon}_{v \rightarrow h} L_p \left(\left(\frac{T_v}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_h}{100} \right)^4 \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где \bar{H}_{pi} , \bar{C}_{pi} – мольные энтальпия и теплоемкость i -го компонента в плазме. Источник электромагнитной энергии характеризуется линейной плотностью мощности q . $L_p = 2\pi r_p$ – площадь поверхности осаждения на единицу длины реактора. Для стационарного переноса теплоты от плазмы через стенку (индекс h) с образующимся осадком используется коэффициент теплопередачи $K_{p \rightarrow h}$, [4], включающий и конвективную составляющую посредством коэффициента теплоотдачи $\alpha_{p \rightarrow h}$:

$$2\pi r_p K_{p \rightarrow h} = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{r_p \alpha_{p \rightarrow h}} + \frac{\Delta r_d}{r_h \lambda_d} + \frac{\Delta r_w}{2r_w \lambda_w} \right)}, \quad (9)$$

$$r_w = \frac{r_u + r_h}{2}.$$

Здесь r_p , r_h , r_u – радиусы поверхности осаждения, внутренней и наружной стенок опорной

трубки; $\Delta r_d = r_p - r_h$, $\Delta r_w = r_u - r_h$ – толщины осадка и стенки реактора; λ_d , λ_w – теплопроводности осадка и материала стенки реактора.

Сомножители идентичных по структуре последних слагаемых правой части уравнения (8), которые определяют соответствующие излучательные потери плазмы для электронной и колебательной подсистем с температурами T_e и T_v , включают коэффициенты черноты (поглощения) с соответствующими индексами «e» и «v».

$$\tilde{\varepsilon}_{i \rightarrow h} L_p = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_p L_p} + \frac{1 - \varepsilon_h^{(i)}}{\varepsilon_h^{(i)} L_h}}, \quad (10)$$

$$L_h = 2\pi r_h, \quad t = \begin{cases} e \\ v \end{cases}.$$

С учетом записи излучательных слагаемых с температурой, деленной на $T^* = 100$ К, постоянная Стефана-Больцмана $c_0 = 5.67 \frac{\text{А}\dot{\text{д}}}{\text{и}^2}$.

Особенность моделируемой проточной системы, предохраняющая стенку от перегрева, заключается в том, что зона плазмы движется вдоль реактора (для определенности – навстречу потоку). В системе координат, «привязанной» к плазме, стенка со скоростью движения зоны плазмы «втекает» в моделируемую часть реактора. На эту же скорость возрастает скорость входного потока реагентов. При этом мольный поток материала стенки (опорной трубки) выражается через плотность материала ρ , его мольную массу M , скорость движения зоны v_w , толщину трубки Δr_w и её средний диаметр $d_w = 2r_w$:

$$\begin{aligned} \dot{n}_w &= \frac{\rho}{M} \dot{V}_w = \frac{\rho}{M} S_w v_w = \\ &= \frac{\rho v_w}{M} 2\pi (r_u^2 - r_h^2) \approx \frac{\rho v_w}{M} 2\pi \Delta r_w d_w. \end{aligned} \quad (11)$$

В качестве промежуточных величин в уравнение (11) входят объемный поток материала стенки $\dot{V}_w = S_w v_w$ и площадь сечения трубки $S_w = 2\pi (r_u^2 - r_h^2)$.

В аналогичном уравнению (8) уравнении теплового баланса для опорной трубки (стенки реактора) первое слагаемое в левой части уравнения (12) суммирует тепловые эффекты конденсации, а небольшими потоками осаждающихся компонентов во втором слагаемом можно пренебречь на фоне значительного потока (11):

$$\begin{aligned}
 & \sum_i \frac{d\dot{n}_{hi}}{dz} \bar{H}_{hi} + \frac{dT_w}{dz} (\dot{n}_w \bar{C}_w) = \\
 & = K_{p \rightarrow h} L_p (T - T_w) - K_{u \rightarrow 0} L_u (T_w - T_0) + \\
 & + c_0 \tilde{\varepsilon}_{e \rightarrow h} L_p \left(\left(\frac{T_e}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_h}{100} \right)^4 \right) + \\
 & + c_0 \tilde{\varepsilon}_{v \rightarrow h} L_p \left(\left(\frac{T_v}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_h}{100} \right)^4 \right) - \\
 & - c_0 \tilde{\varepsilon}_{u \rightarrow 0} L_u \left(\left(\frac{T_u}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_0}{100} \right)^4 \right) - \\
 & - \lambda_w S_w \frac{dT_w}{dz^2}.
 \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $T_w = (T_h + T_u)/2$ – температура стенки – среднее значение температур её внутренней и наружной поверхностей, а K коэффициенту теплопередачи от стенки к плазме (9) добавляется соответствующая величина от стенки в окружающую среду (индекс «0») с коэффициентом теплоотдачи $\alpha_{u \rightarrow 0}$, учитывающим естественно-конвективный теплообмен:

$$2\pi r_u K_{u \rightarrow 0} = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{r_u \alpha_{u \rightarrow 0}} + \frac{\Delta r_w}{2r_w \lambda_w} \right)}. \quad (9')$$

Представленные выше излучательные стоки для плазмы (уравнение (8)) становятся основными источниками нагрева стенки (3-е и 4-е слагаемые в правой части уравнения (12)). Следующее слагаемое определяет перенос энергии излучением от внешней поверхности стенки с температурой T_u в окружающую среду с температурой T_0 . Наконец, последним членом правой части уравнения (12), характеризующим передачу теплоты вдоль трубы, в случае сред с малым значением коэффициента теплопроводности λ_w , в данном случае для стекол, можно пренебречь.

Входящие в выражения (9) и (9') коэффициенты теплоотдачи в рамках модели пограничного слоя вычислялись через их безразмерные критериальные формы в виде чисел Нуссельта $Nu = ad/\lambda$, где $d = d_h$ – внутренний диаметр трубки при течении внутри трубы и $d = d_u$ – внешний диаметр трубы для внешнего обтекания.

Для ламинарного стабилизированного течения в трубе [5]

$$Nu = \frac{4.16 + 1.15Pe}{1 + 0.315Pe}, \quad (13)$$

где число Пекле $Pe = vd_h/a$ включает в себя линейную скорость потока газа v и коэффициент

температуропроводности $a = \lambda M/(\rho C_p)$, который, в свою очередь, выражается через молярную массу M , плотность ρ и изобарную молярную теплоемкость газовой смеси C_p .

Вынужденное нормальное обтекание цилиндра [4]

$$Nu = 0.57Re^{0.5} Pr^{0.4} \quad (14)$$

совмещается со свободно-конвективным посредством комбинированного числа Рейнольдса [5]

$$Re = \sqrt{Re_{cb}^2 + Re_{вын}^2},$$

$$Re_{вын} = \frac{4ud_u}{\nu} Re_{cb} = c(Pr) \cdot \sqrt{Gr}. \quad (15)$$

Его свободно-конвективная составляющая определяется числом Грасгофа (Gr) и зависимостью $c(Pr)$, аппроксимирующей данные [6] ($Pr = \nu/a$ – число Прандтля):

$$Gr = \frac{gd_u^3 \beta_0 |T_u - T_0|}{\nu^2},$$

$$c(Pr) = 0.76685 - 0.06647 \cdot \ln(5.79232 + Pr). \quad (16)$$

Здесь ν – кинематическая вязкость окружающей среды (воздуха), g – ускорение свободного падения, T_u – температура внешней поверхности трубки, T_0 , β_0 – температура и коэффициент объемного расширения воздуха.

Отметим, что толщина пограничного слоя в диффузионно определяемой кинетике конденсации (уравнения (2'), (7)) определялась массообменным аналогом соотношения (13).

Для газообразных компонентов коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии при отсутствии экспериментальных данных рассчитывали по методикам справочного пособия [7].

Обсуждение результатов

Результаты моделирования (рис. 1, 2) потоковых величин, отражающих состав образующегося осадка (б) и состав плазмы (а), а также температуры газовой плазмы, внутренней и наружной поверхностей опорной трубки (в) по длине плазмоактивированной зоны, демонстрируют влияние уровня плазмохимического воздействия, характеризуемого параметрами неравновесности плазмы T_e, \tilde{T}_v . Из расчетов, в частности, следует, что более высокая колебательная температура, для характеристики которой использована безразмерная форма $\tilde{T}_v = T_v/(T_e \cdot T)^{1/2}$, при фиксированной электронной температуре $T_e = 1.72$ эВ (20000 К) наряду с осаждением целевых оксидов теллура и вольфрама вызывает конденсацию примесных хлор-

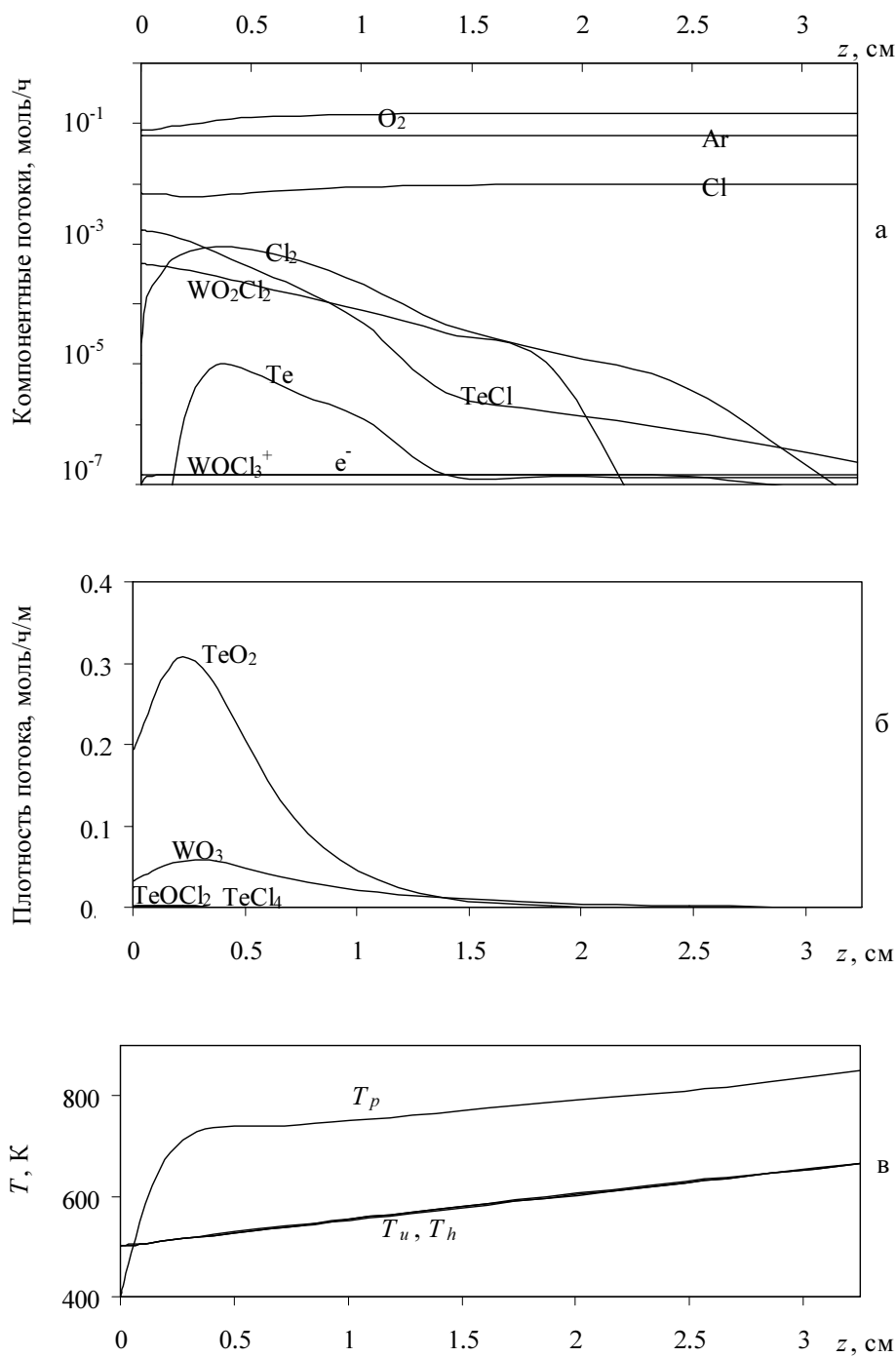


Рис. 1. Потoki газообразных компонентов (а); потоки конденсирующихся компонентов на единицу длины реактора (б); температуры плазмы (T_p), внутренней (T_h) и внешней (T_u) поверхностей стенок реактора (в) в зависимости от координаты реактора (z) при значениях параметров $T_e = 1.72$ эВ, $\tilde{T}_v = 1.2$. Содержание хлора в осадке 2 ат.%

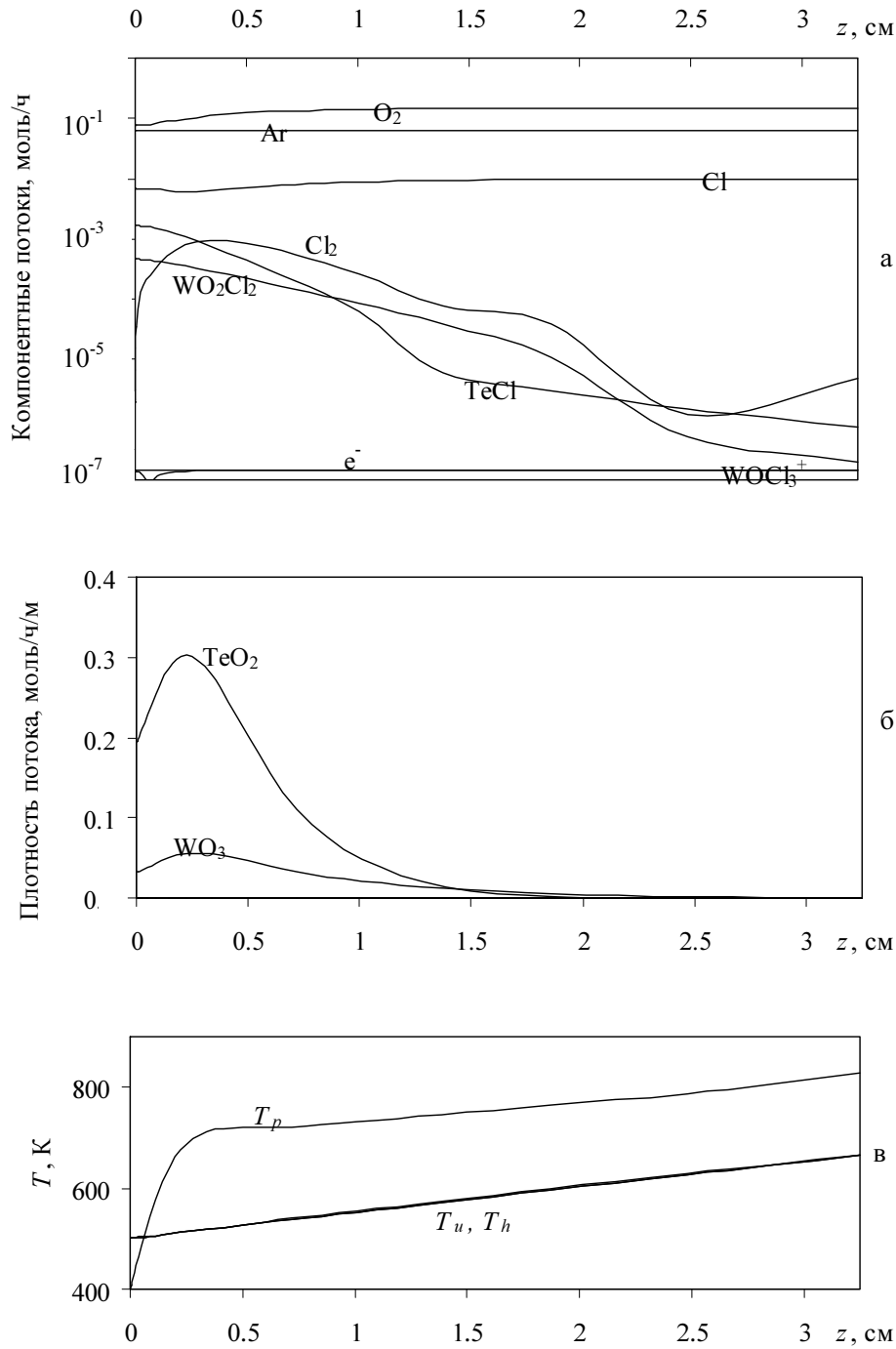


Рис. 2. Потoki газообразных компонентов (а); потоки конденсирующихся компонентов на единицу длины реактора (б); температуры плазмы (T_p), внутренней (T_h) и внешней (T_u) поверхностей стенок реактора (в) в зависимости от координаты реактора при значениях параметров $T_e = 1.72$ эВ, $\tilde{T}_v = 0.95$. Содержание хлора в осадке $6 \cdot 10^{-3}$ ат.%

Состав и характеристики полученных осадков

t испарителей, °С (поток Ag через испаритель, мл/мин)		Поток Ag, мл/мин	$t_{\text{в}}$, °С (без плазмы)	$t_{\text{в}}$, °С (с плазмой)	Cl, ат. %	Состав осадка, мол.% (рентгеноспектр. анализ)		Δm , %	t_g , °С	t_c , °С	t_m , °С
TeCl ₄	WCl ₆					TeO ₂	WO ₃				
235 (11.3)	95 (11.4)	39.2	334	460	–	68.0	32.0	–0.97	–	473	560
235 (9.1)	135 (8.4)	39.2	360	379	–	60.6	39.4	–3.18	334	429	613
235 (18.2)	150 (7.0)	39.2	295	312	–	71.3	28.7	–2.57	357	524	617
235 (18.2)	150 (5.6)	39.2	295	312	–	75.5	24.5	–3.17	343	486	614
–	150 (16.8)	44.8	235	285	0.2	2.1	97.9	0	–	–	–
235 (19.6)	–	47.6	235	285	3.3	99.8	0.2	–5.16	–	–	723
245 (11.2)	245 (4.0)	25.3	–	320	1.6	78.4	21.6	–3.59	354	539	627
245 (11.2)	245 (4.0)	23.7	–	320	–	76.9	23.1	–3.17	355	532	623
235 (14.7)	95 (11.4)	39.2	209	264	–	75.5	24.5	–2.31	357	–	591
235 (14.7)	95 (12.6)	39.2	226	410	–	73.8	26.2	–	–	–	–

Примечания. Условия плазмохимического синтеза: давление в реакторе – 1.01 кПа, температура термостата 230°С, поток кислорода – 30 мл/мин (соотношение к нему потоков хлоридов теллура и вольфрама 1:0.022:0.006).

Характеристики реактора: длина плазмоактивированной зоны реактора – 3.25 см, длина опорной трубки ~ 15–20 см, внешний и внутренний диаметр трубки 10 и 8 мм соответственно. Линейная плотность мощности вводимой энергии $q = 4.8$ кВт/м (в уравнении (8)); рассчитывалась исходя из мощности ВЧ-генератора (260 Вт) и 60%-го к.п.д., характерного для емкостного разряда данного типа [9].

Данные последних 4-х столбцов получены на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx. Термогравиметрической потере массы Δm плазмохимического осадка при этом, как правило, сопутствовал брызгонос. Температуры расстекловывания (t_g), кристаллизации (t_c) и плавления (t_m), характерные для теллуричного стекла, соответствуют повторной ДСК-кривой плазмохимического осадка.

содержащих соединений теллура. Такая закономерность объясняется увеличением ангармонической составляющей энергии молекулярных форм, соответствующим уменьшением выгодности Cl₂ и вытеснением хлора в конденсат.

Отметим, что тепловая подзадача (8)–(12) явно выражает температурные параметры неравновесности плазмы T_e, \tilde{T}_v через измеряемые и задаваемые величины: тепловые характеристики термостата, конструкционные и теплофизические характеристики аппарата, начальные и граничные условия процесса в реакторе (таблица). В этой связи правильность выбора указанных параметров (в подписи к рис. 1, 2), в соответствии с литературой [8] характерных для рассматриваемого типа плазмы, подтверждается совпадением рассчитанного (рис. 1) увеличения температуры опорной трубки при включении плазмы с экспериментальным, которое по данным таблицы в среднем составило 65°С.

Вместе с тем критерием более точной конкретизации электронной и колебательной температур явились данные рентгеноспектрального микроанализа. Атомное содержание хлора в осадках (~2% (таблица)) воспроизводится в пересчете на хлорсодержащие примесные соеди-

нения теллура TeOCl₂ и TeCl₄ при параметрах T_e, T_v , указанных в подписи к рис. 1.

Напомним, что, несмотря на существование устойчивых оксихлоридов вольфрама, предсказание о соосаждении теллуросодержащих примесей подтверждено экспериментально отдельным осаждением оксидов теллура и вольфрама. Согласно с расчетом гравиметрической регистрируемая потеря массы происходит только при осаждении оксида теллура (таблица).

Выводы

1. Выявлены условия по потоковым соотношениям реагентов, давлению, температурному режиму процесса и уровню плазмохимического воздействия, при которых, в соответствии с наблюдениями, в зоне коаксиально-цилиндрического разряда происходит практически полное осаждение оксидов теллура и вольфрама из соответствующих хлоридов. Однако изменяющееся по длине зоны соотношение оксидов, перегрев стенок трубки требуют выравнивающего равномерного смещения зоны осаждения вдоль опорной трубки.

Результаты моделирования состава плазмы, образующегося осадка и их температур показы-

вают, что излишняя мощность электромагнитного воздействия, напрямую повышающая электронную температуру, а также увеличение давления, повышающее колебательную температуру, приводят к сосаждению хлорсодержащих соединений теллура и даже к реконденсации исходного TeCl_4 . Оптимальный уровень плазмохимического воздействия и последующая термообработка осадка позволяют получить требуемые заготовки для волоконных световодов.

Список литературы

1. Кутын А.М., Поляков В.С., Лобанов А.С., Чурбанов М.Ф. Окисление хлоридов Те и W в емкостном высокочастотном разряде и его анализ на основе неравновесной химической модели плазмы // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 1. С. 99–107.
2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых машин до диссипативных структур. Пер. с англ. М.: Мир, 2002. 461 с.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
4. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика. Теплопередача. М.: Высш. шк., 1988. 479 с.
5. Химическая гидродинамика: Справочное пособие / Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. М.: Бюро Квантум, 1996. 336 с.
6. Каст В. Конвективный тепло- и массоперенос. Пер. с нем. М.: Энергия, 1980. 49 с.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. 582 с.
8. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. акад. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000: Вводный том I. Раздел I. Низкотемпературная плазма. Основные понятия, свойства и закономерности. С. 1–190.
9. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. акад. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000: Вводный том II. Раздел IV. Генераторы низкотемпературной плазмы. С. 1–382.

MACROKINETIC ANALYSIS OF PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF TELLURIUM AND TUNGSTEN OXIDES FROM THEIR CHLORIDES

A.M. Kutyn, V.S. Polyakov, A.S. Lobanov, M.F. Churbanov

Macrokinetic regularities of TeO_2 - WO_3 plasma condensation from the corresponding element chlorides have been revealed in relation with the thermal conditions of the process. This has been done on the basis of the developed mathematical model of plasma-chemical deposition on the inner surface of the supporting tube (reactor) identified by experimental data. A virtually complete deposition of tellurium and tungsten oxides from the corresponding chlorides has been observed in the zone of coaxial-cylindrical capacitive discharge under the determined set of flow reagents ratios, pressure, temperature regime of the reactor and the level of plasma chemical action. With the optimum level of plasma chemical action and subsequent thermotreatment of the residue, the required optical fiber preforms can be obtained.

Keywords: macrokinetic model of plasma-chemical deposition, tellurium and tungsten oxides, optical fiber preforms.