

## СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ПОНИМАНИЯ МЕХАНИЗМА БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В СМЕСЯХ КИСЛОРОДА С АЗОТОМ

Козлов К.В.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

В докладе представлен обзор результатов экспериментальных исследований пространственно-временной структуры микроразрядов барьерного разряда в воздухе и в смесях кислорода с азотом при атмосферном давлении, выполненных методами кросс-корреляционной спектроскопии и высокоскоростной фотографии с помощью техники стробированной интенсифицированной ПЗС-матрицы (*gated ICCD-camera*). Рассмотрен механизм развития электрического пробоя газа между диэлектриками, и прослежено его влияние на эффективность плазмохимического синтеза в канале микроразряда.

### **1. Введение**

Барьерный разряд в кислороде, в бинарных смесях  $O_2/N_2$ , а также в атмосферном воздухе уже более ста лет широко используется в качестве промышленного генератора озона [1-3]. Дальнейшее усовершенствование существующих конструкций озонаторов, равно как и создание новых плазмохимических технологий на основе барьерного разряда вряд ли возможно сегодня без полного анализа всей совокупности физико-химических процессов, протекающих в разрядной ячейке, для чего прежде всего необходимо глубокое понимание механизма электрического пробоя газа в промежутке между диэлектрическими электродами. Именно этот механизм определяет, в конечном счёте, как состав продуктов плазмохимического синтеза, так и величину энергозатрат [4].

Долгое время уровень развития экспериментальной техники позволял изучать только макроскопические характеристики барьерного разряда (обзор соответствующей литературы можно найти в книгах [2,5]), и лишь в 70-х и 80-х годах XX века внимание исследователей было обращено на его основные структурные элементы – микроразряды [6-10]. Следует заметить, что малые размеры микроразрядов (в диапазоне  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  м) и очень короткие времена их жизни (в диапазоне  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с) сильно осложняют задачу экспериментального исследования их структуры и свойств. Значительный прогресс в этой области был достигнут за последнее десятилетие благодаря использованию метода кросс-корреляционной спектроскопии [11-20], что позволило существенно лучше понять механизм формирования и развития микроразрядов в рассматриваемых газовых смесях.

## **2. Пространственно-временная структура барьерного разряда**

Понятие пространственно-временной структуры барьерного разряда включает в себя как эволюцию структур отдельных микрозарядов (то есть пространственно-временные распределения электрического поля, электронной плотности и других компонентов плазмы в их каналах), так и характер распределения самих микрозарядов по поверхности электродов и по времени (в дальнейшем для обозначения этого компонента структуры используется термин «макроскопическая структура барьерного разряда»).

### **2.1. Макроскопическая структура барьерного разряда**

В разрядных ячейках с плоско-параллельными электродами микрозаряды появляются сериями ([6,2], рис.1). Частота прохождения серий кратна удвоенной частоте напряжения питания и возрастает при повышении его амплитуды. Это значит, что при минимальной амплитуде напряжения, обеспечивающей устойчивое горение разряда, за полупериод проходит только одна серия микрозарядов. Число микрозарядов в каждой серии пропорционально площади поверхности электродов, причём соответствующий коэффициент пропорциональности зависит от геометрических параметров ячейки, от электрофизических свойств диэлектрического покрытия, а также от химического состава рабочей газовой смеси. Вопреки широко распространённым в литературе (в частности, в [1-3,7-10]) представлениям о случайном (стохастическом) характере распределений микрозарядов по поверхности электродов, места их появления в очередной серии определяются расположением поверхностных зарядов, оставшихся после прохождения предыдущих серий [21,22]. В лабораторной практике для исследования отдельных микрозарядов целесообразно использовать разрядные ячейки со сравнительно небольшими электродами, площадь рабочей поверхности которых примерно соответствует величине площади, приходящейся на один микрозаряд в серии (около 1 см<sup>2</sup> для типичных значений параметров озонатора, работающего на воздухе [9-15,18-20]).

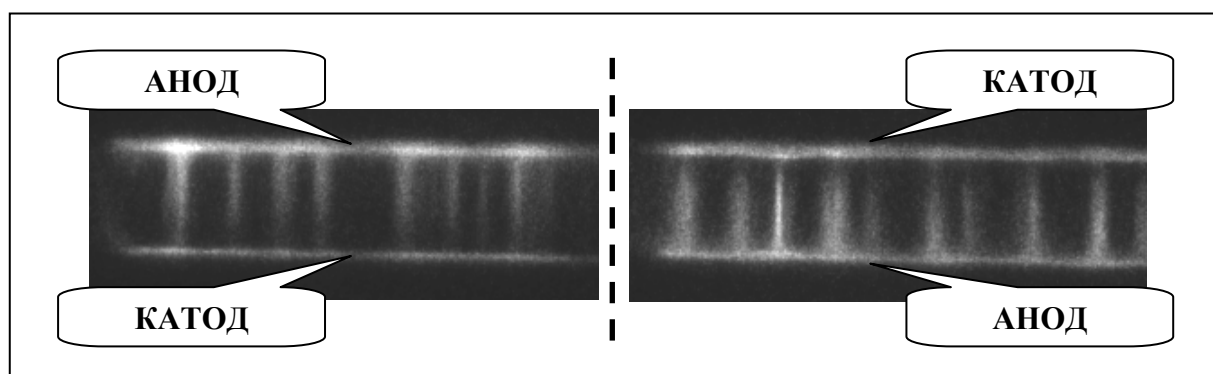


Рис.1. Фрагменты фотографий серий микрозарядов в плоско-параллельной разрядной ячейке в воздухе. Фотографии получены авторами [20] с помощью ICCD-камеры.

В таких малых разрядных ячейках каждая серия состоит из одного единственного микроразряда, а соответствующей регулировкой амплитуды напряжения питания можно добиться устойчивого режима горения разряда, при котором за период напряжения питания появляются только два микроразряда противоположной полярности. Примеры осциллограмм тока и напряжения для этого режима показаны на рис.2.

Последовательности микроразрядов знакопеременной полярности локализируются в пространстве самопроизвольно, поскольку поверхностные заряды, оставшиеся на диэлектрике после прохождения очередного микроразряда, локально усиливают внешнее электрическое поле после смены полярности напряжения, что приводит к появлению следующего микроразряда в том же месте. Тем не менее, при использовании плоско-параллельной геометрии разрядной ячейки визуально наблюдается медленный дрейф светящегося канала по поверхности электродов, обусловленный, по-видимому, флуктуациями распределений поверхностного заряда. Чтобы избежать этого нежелательного явления и надёжно фиксировать положение микроразрядов в пространстве, авторами [9-15,18-20] применялись специальные электроды с полусферическими рабочими поверхностями, как это схематически показано на рис.2.

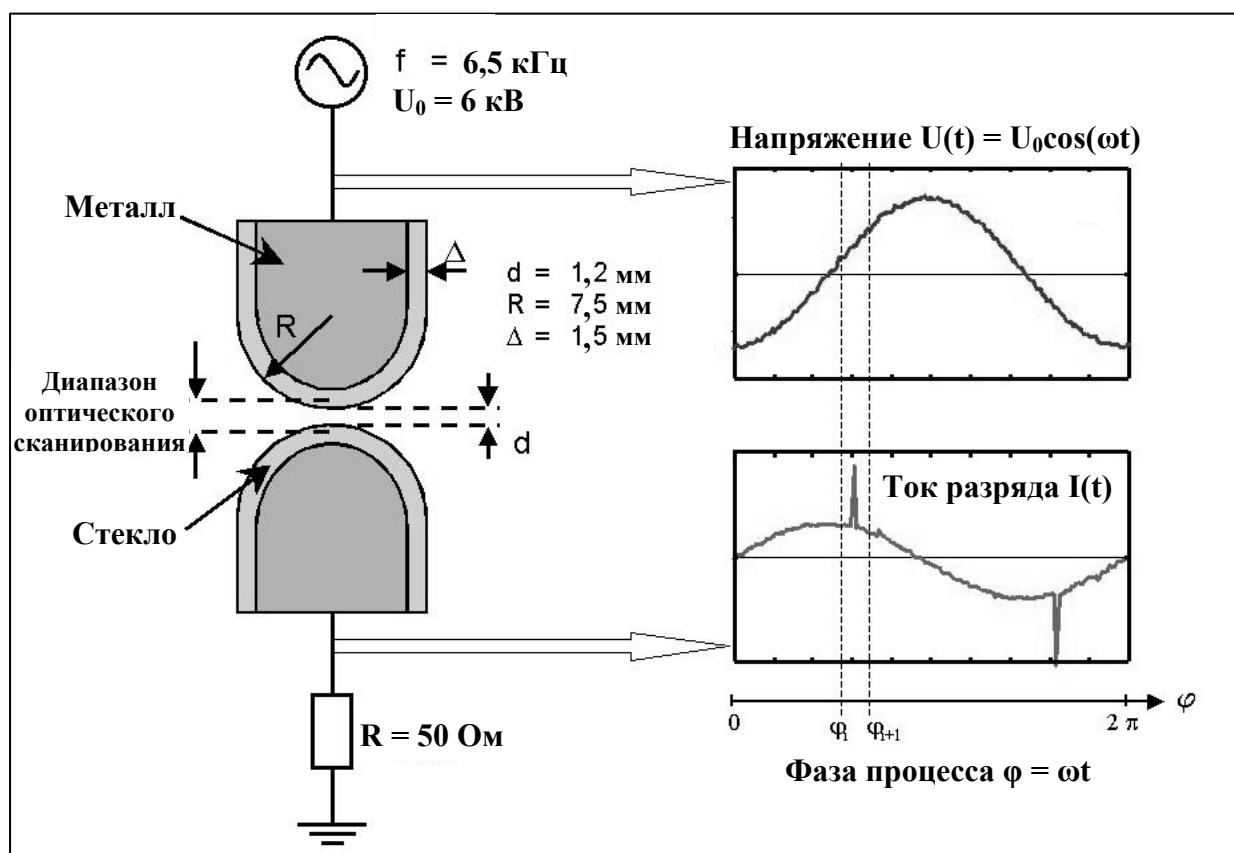


Рис.2. Схема конфигурации электродов и примеры осциллограмм напряжения на разрядной ячейке и тока во внешней цепи. Указанные параметры разрядной ячейки и характеристики напряжения питания соответствуют условиям экспериментов [14] и [18].

## 2.2. Микроразряд: эволюция аксиальной структуры

Спектр излучения барьерного разряда как в воздухе [2,10-15], так и в бинарных смесях  $O_2/N_2$  (в диапазоне изменения концентрации кислорода от 0,1% до 99% [18]) состоит из набора пиков 2-ой положительной системы азота и основного пика его 1-ой отрицательной системы (рис.3-а). Авторами [14] для анализа пространственно-временной структуры микроразрядов были выбраны три спектральных индикатора (C(0-0), C(3-3) и B(0-0) на рис.3-а), генерация излучения которых обусловлена следующими процессами:

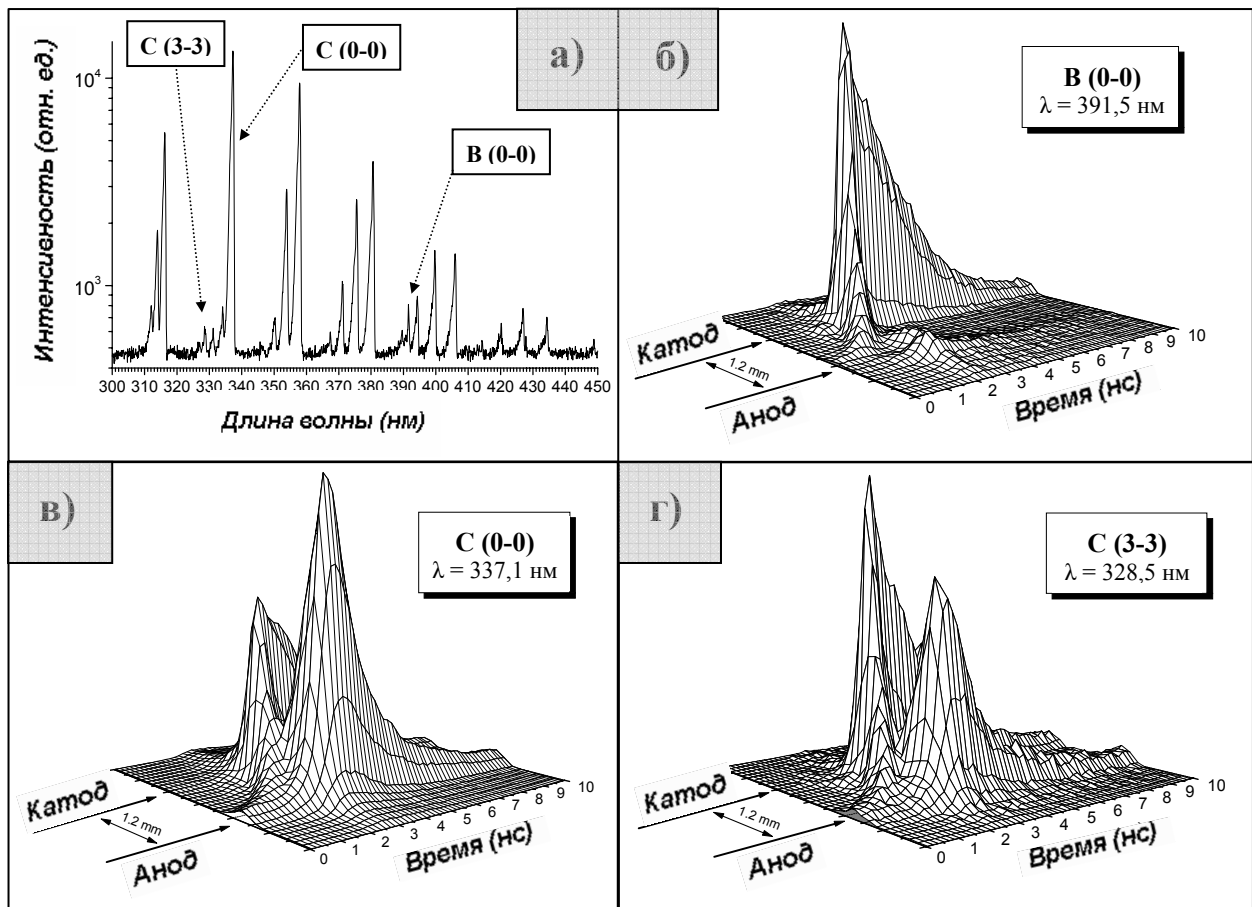
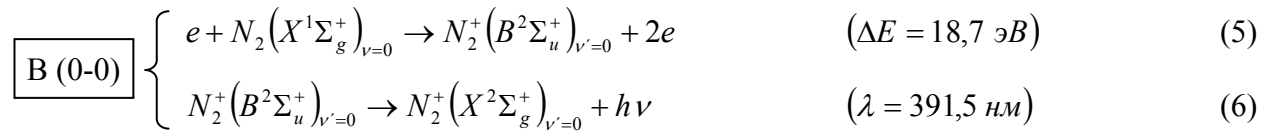
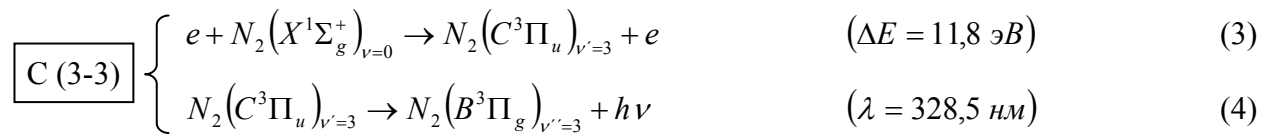
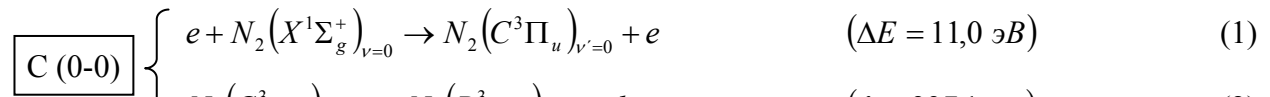


Рис.3. Спектр барьерного разряда в воздухе (а) и соответствующие пространственно-временные распределения интенсивности излучения микроразряда на трёх выбранных длинах волн (б,в,г). Результаты получены авторами [14] для условий, указанных на рис.2.

Основная идея такого выбора заключается в том, что константы скоростей элементарных реакций образования соответствующих электронно-возбуждённых состояний молекулярного и ионизированного азота прямым электронным ударом (1,3,5) сильно зависят от величины напряжённости электрического поля, причём эта зависимость тем сильнее, чем выше значение пороговой энергии ( $\Delta E$ ) рассматриваемого процесса. Поскольку интенсивности излучения частиц  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=0}$ ,  $N_2(C^3\Pi_u)_{v'=3}$  и  $N_2^+(B^2\Sigma^+_u)_{v'=0}$  пропорциональны их концентрациям (это прямо следует из кинетики реакций (2,4,6)), а скорости их образования по каналам (1,3,5) пропорциональны произведениям электронной плотности на соответствующие константы скорости реакции, сопоставление пространственно-временных распределений интенсивностей излучения для выбранных спектральных индикаторов позволяет судить о динамике изменения электрического поля и локальной концентрации электронов в канале микроразряда [11-15,17,19]. Более того, в работах [13,14,17,19] на основании строгого кинетического анализа с учётом процессов столкновительного тушения показано, что из экспериментальных данных по измерениям пространственно-временных распределений интенсивностей излучения всего для двух спектральных индикаторов (C(0-0) и B(0-0) в обозначениях рис.3 и схемы (1-б)) можно получить надёжные количественные оценки пространственно-временных распределений напряжённости электрического поля и относительной электронной плотности.

Основные черты эволюции аксиальной структуры микроразряда можно понять на качественном уровне, даже не прибегая к громоздкому кинетическому анализу экспериментальных данных, если воспользоваться упомянутым выше эмпирическим правилом: чем больше энергия возбуждения выбранного спектрального индикатора ( $\Delta E$ ), тем сильнее зависимость интенсивности излучения соответствующей длины волны от напряженности электрического поля. Сопоставление измеренных авторами [14] методом кросс-корреляционной спектроскопии и приведённых на рис.3-б,в,г пространственно-временных распределений интенсивностей излучения для рассматриваемых спектральных индикаторов приводит к следующим выводам. Две активные зоны в канале микроразряда, соответствующие локальным максимумам интенсивности свечения, появляющимся почти одновременно вблизи катода и вблизи анода, существенно различны по своей физической природе. Увеличение отношения высот катодного и анодного максимумов в последовательности C(0-0), C(3-3), B(0-0) указывает на более высокую напряжённость электрического поля у катода, а соотношение высот пиков на рис.3-в при учёте такой структуры электрического поля свидетельствует о более высокой электронной плотности у анода. Следует отметить, что эти представления об аксиальной структуре микроразряда полностью подтверждаются количественными оценками пространственно-временных

распределений напряжённости электрического поля и относительной электронной плотности [14].

Формирование канала микроразряда (развитие электрического пробоя) начинается с поверхности анода, откуда по направлению к катоду с возрастающей скоростью распространяется волна электрического поля (ионизационная волна), особенно чётко выраженная на рис.3-б, но заметная также на рис.3-в,г. По мере приближения этой волны к катоду вблизи анода формируется вторая область свечения, максимум интенсивности которого достигается уже во время начала экспоненциального спада излучения на поверхности катода. На завершающей стадии процесса ( $t > 3$  нс на рис.3-б,в,г) затухание свечения происходит равномерно по всей ширине разрядного промежутка, причём локальные максимумы интенсивности располагаются на поверхностях электродов.

Авторы [18], проведя систематические измерения пространственно-временных распределений интенсивностей излучения при помощи спектральных индикаторов  $C(0-0)$  и  $B(0-0)$  для барьерного разряда в бинарных смесях  $O_2/N_2$ , обнаружили, что в широком диапазоне варьирования содержания кислорода (от 0,1% до 97%) основные черты эволюции аксиальной структуры микроразряда остаются неизменными и полностью соответствуют рассмотренным выше представлениям о динамике формирования и развития микроразряда в воздухе [11-15, 21,22].

### **2.3. Радиальная структура микроразряда**

При исследовании радиальной структуры микроразряда методом кросс-корреляционной спектроскопии весьма существенным становится вопрос о точности локализации последовательности микроразрядов в определённом месте. Практика показывает, что несмотря на использование электродов специальной формы (рис.2) при длительных (многочасовых) экспериментах почти всегда наблюдаются аperiодические радиальные смещения светящегося канала на расстояния в несколько десятых долей миллиметра. Авторам [20] удалось решить задачу долговременной пространственной фиксации последовательностей микроразрядов знакопеременной полярности в разрядной ячейке, показанной на рис.2, путём подбора состава рабочей газовой смеси  $O_2/N_2$  и варьирования ширины разрядного промежутка. Наиболее устойчивый режим горения барьерного разряда при наилучшей пространственной локализации микроразрядов был достигнут для смеси, содержащей 6% кислорода, при межэлектродном зазоре  $d = 0,9$  мм (рис.2) и использовался авторами [20] для двумерного пространственного сканирования (как в аксиальном, так и в радиальном направлении) канала микроразряда при  $\lambda=337,1$ нм. Результаты показаны на рис.4. в виде набора двумерных распределений интенсивности.

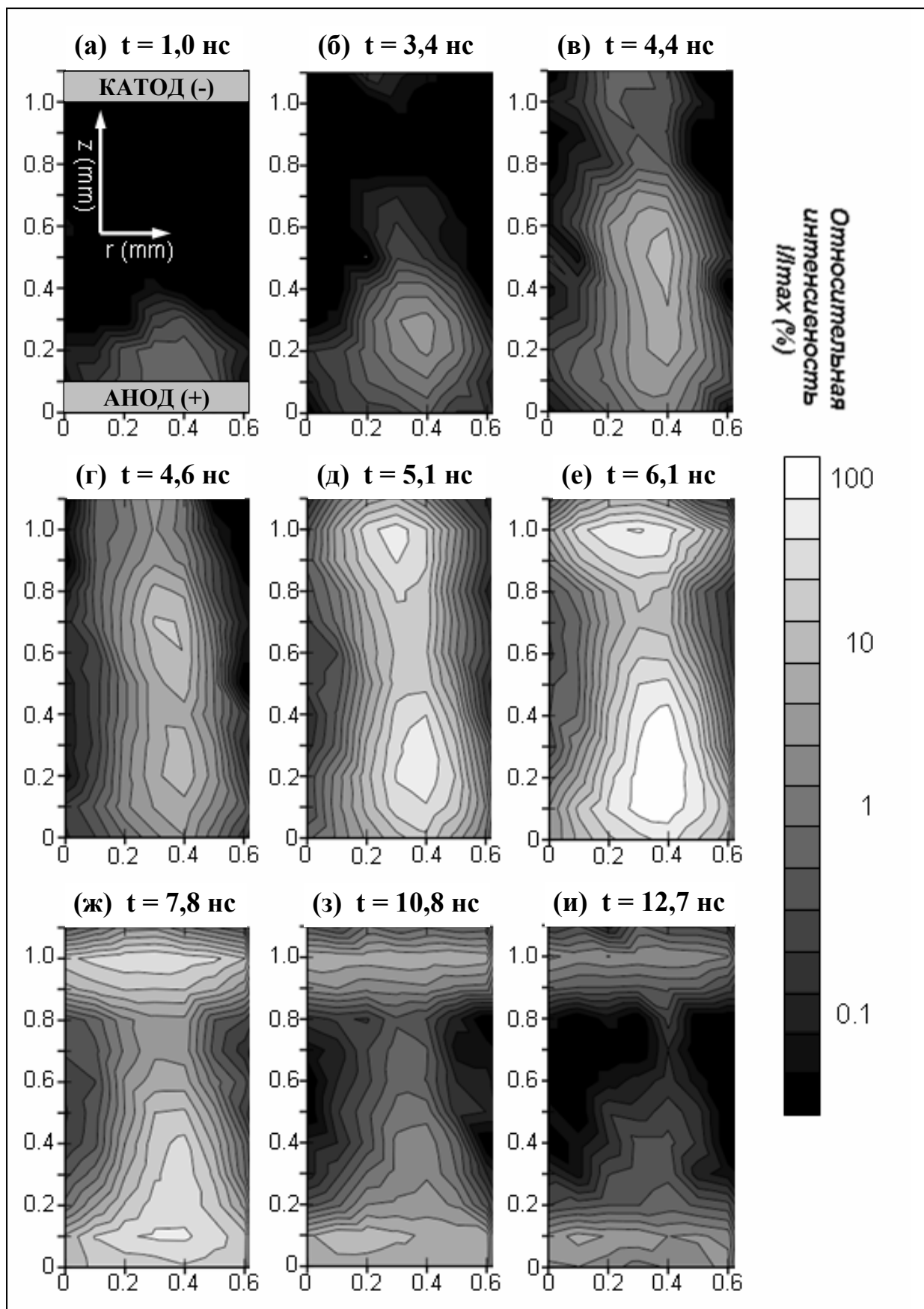


Рис.4. Эволюция двумерных распределений интенсивности свечения канала микроразряда. Результаты получены авторами [20] методом кросс-корреляционной спектроскопии ( $\lambda=337,1$  нм) для барьерного разряда в смеси 94%  $N_2$  и 6%  $O_2$  при атмосферном давлении.

Показанные на рис.4 двумерные распределения интенсивности представляют собой некоторые сечения (при  $t_i = \text{const.}$ ) трёхмерного массива экспериментальных данных  $I(z,r,t)$ . Моменты времени  $t_i$  выбраны таким образом, чтобы продемонстрировать основные этапы эволюции микрозаряда. Процесс начинается с появления слабо светящегося пятна на поверхности анода (рис.4-а). Интенсивность излучения постепенно нарастает, и в определённый момент эта светящаяся область начинает ускоренное движение к катоду (рис.4-б,в,г), что свидетельствует о распространении ионизационной волны (рис.3-б,в). Из сравнения форм распределений на/ рис.4-а,б,в видно, что при переходе светового пятна с поверхности в объём канала микрозаряда его диаметр заметно уменьшается. Интересно отметить, что ещё во время распространения ионизационной волны наблюдается слабое свечение на поверхности катода (рис.4-б,в), связанное, по-видимому, с возникновением поверхностных разрядов на диэлектрике, и появляется второй локальный максимум интенсивности излучения вблизи анода (рис.4-г). После достижения ионизационной волной поверхности катода (рис.4-д) развитие микрозаряда продолжается в основном в радиальном направлении вблизи поверхностей электродов (светящиеся области расширяются), причём это расширение наблюдается сначала на катоде (рис.4-е), а затем захватывает и анод (рис.4-ж,з,и). При интерпретации этих результатов целесообразно сопоставить их с данными, полученными авторами [20] методом высокоскоростной фотографии (*gated ICCD-camera*) для тех же условий эксперимента (рис.5).

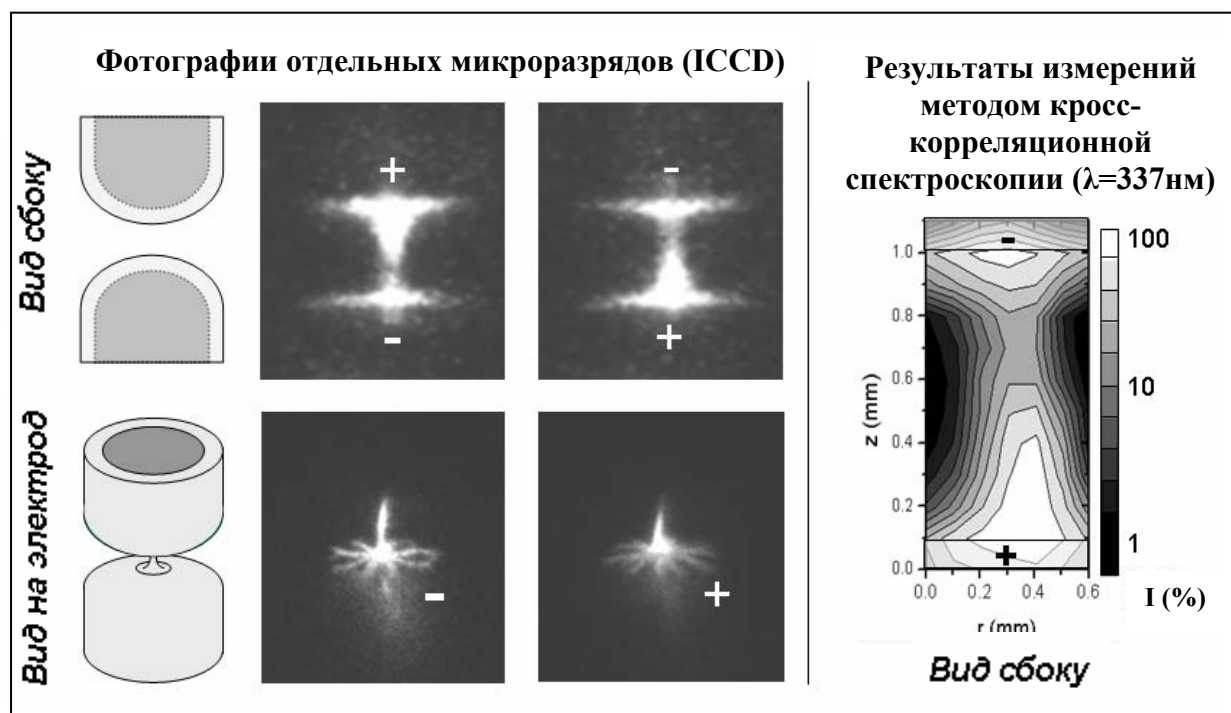


Рис.5. Сопоставление распределений интенсивности свечения канала микрозаряда, полученных авторами [20] методами кросс-корреляционной спектроскопии ( $\lambda=337,1$  нм) и высокоскоростной фотографии (ICCD) для барьерного разряда в смеси 94%  $N_2$  и 6%  $O_2$ .



Метод высокоскоростной фотографии позволяет получать изображения отдельных микрозарядов (хотя и с неизбежным усреднением сигнала по времени по крайней мере в наносекундном диапазоне), а метод кросс-корреляционной спектроскопии всегда даёт результаты, усреднённые по большому количеству микрозарядов в их последовательности [14,15]. Поэтому такой элемент структуры микрозаряда, как ветвление поверхностных зарядов, которое не является статистически точно воспроизводимым, (то есть ветвление само по себе наблюдается для всех микрозарядов последовательности, но «ветви» располагаются каждый раз в разных местах), отчётливо виден на фотографиях ICCD-камеры (рис.5), но не проявляется на распределениях интенсивности на рис.4.

## 2.4. Механизм формирования и развития микрозаряда

Анализ результатов экспериментальных исследований пространственно-временной структуры микрозарядов барьерного разряда в воздухе и в смесях кислорода с азотом при атмосферном давлении, выполненных методами кросс-корреляционной спектроскопии и высокоскоростной фотографии [11-20], позволяет нарисовать подробную картину электрического пробоя разрядного промежутка между диэлектриками и значительно глубже понять механизм этого процесса. Ход формирования и развития микрозаряда удобно подразделить на три последовательные стадии (рис.6). На первой стадии, которую можно условно назвать «предпробойной» (“*pre-breakdown phase*” [14]),

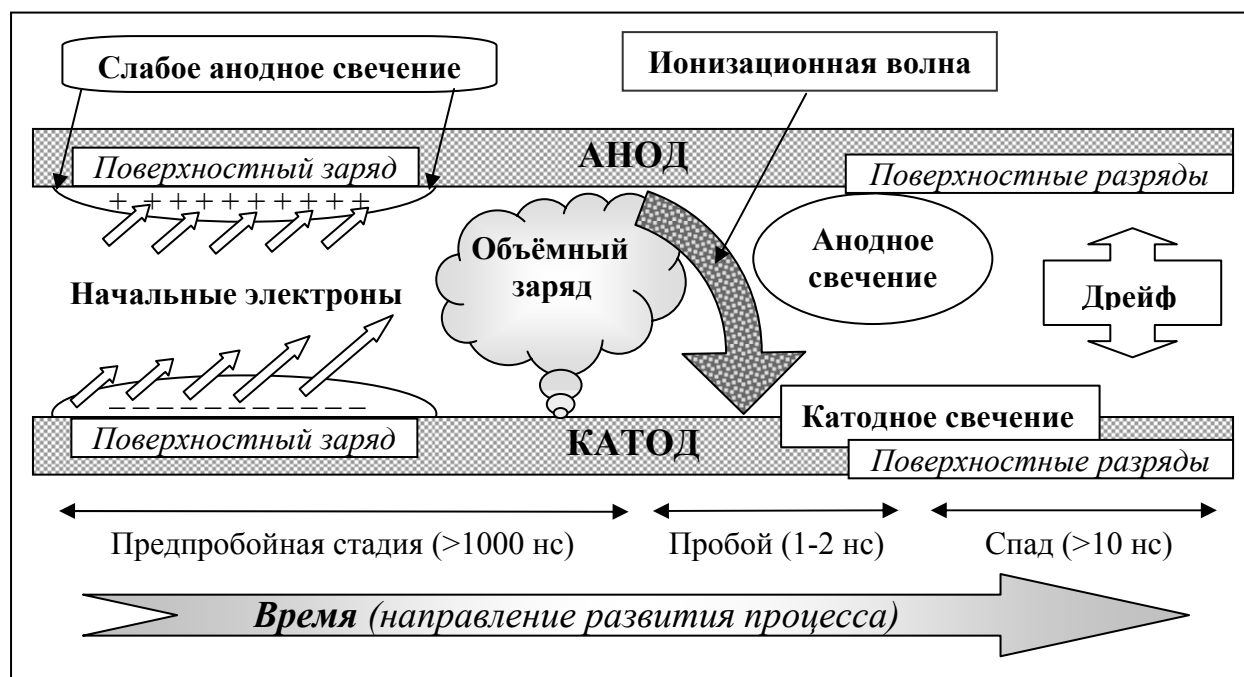


Рис.6. Механизм электрического пробоя разрядного промежутка (формирование и развитие отдельного микрозаряда) для барьерного разряда в смесях кислорода с азотом.

концентрация носителей заряда (электронов и ионов) в разрядном промежутке столь мала, что объёмный заряд практически не возмущает электрического поля. Неоднородности поля имеются только вблизи поверхностей диэлектрика благодаря наличию на них поверхностных зарядов, оставшихся там после прохождения предыдущего микроразряда. По-видимому, эти неоднородности и являются источниками первых («начальных» на рис.7) электронов, которые, дрейфуя к аноду, порождают первые электронные лавины, вызывают процессы фотоионизации в газе и фотоэмиссии с поверхности катода. Концентрация электронов в разрядном промежутке очень медленно, но неуклонно растёт, что приводит к пропорциональному росту интенсивности свечения у поверхности анода. Это слабое анодное свечение регистрируется в течение нескольких микросекунд до появления основных световых и токовых импульсов микроразряда [11-14,19].

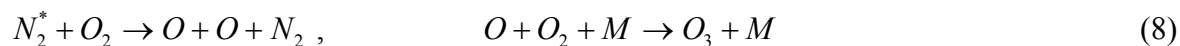
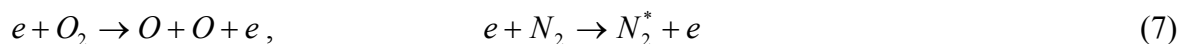
Вторая стадия процесса начинается, когда накопление носителей заряда в разрядном промежутке («объёмный заряд» на рис.7) вызывает локальное возмущение (повышение) электрического поля у поверхности анода, что приводит к формированию волны ионизации, движущейся с ускорением от анода к катоду. В работе [18] показано, что скорость распространения ионизационной волны возрастает от  $1-2 \cdot 10^5$  м/с у анода до  $1-2 \cdot 10^6$  м/с у катода. Критический момент в ходе развития микроразряда наступает, когда ионизационная волна достигает поверхности катода. За очень короткий промежуток времени (менее 1 нс) происходит перестройка электрического поля, приводящая, с одной стороны, к резкому усилению поверхностных разрядов на катоде и, с другой стороны, к быстрому росту активности плазмы разряда у анода, что хорошо видно по поведению интенсивности свечения в этой области (рис.4-д,е).

На третьей стадии ключевую роль играют процессы дрейфа заряженных частиц к электродам и их осаждение на диэлектрические поверхности, что приводит к сравнительно медленному понижению электрического поля в разрядном промежутке, спаду тока и интенсивности свечения микроразряда. При этом продолжается распространение поверхностных разрядов на диэлектриках (рис.4-ж,з,и). Длительность последней стадии развития микроразряда составляет несколько десятков наносекунд.[18].

### **3. Плазмохимический синтез в канале микроразряда**

Кинетика химических реакций в низкотемпературной плазме, генерируемой газовыми разрядами в воздухе и в смесях  $O_2/N_2$  достаточно хорошо известна [1-5] для того, чтобы, зная пространственно-временные распределения электрического поля и электронной плотности в канале микроразряда, рассчитывать локальные концентрации компонентов плазмы в зависимости от времени и выходы продуктов плазмохимического

синтеза. Авторы [13,14,20] провели такие расчёты на примере упрощенной схемы синтеза озона из воздуха, включающей реакции диссоциации кислорода прямым электронным ударом и образования триплетных электронно-возбуждённых молекул азота ( $N_2^*$ ):



Результаты расчётов для реакций (7), выполненных авторами [14] с использованием количественных оценок пространственно-временных распределений напряжённости электрического поля и относительной электронной плотности, которые, в свою очередь, были получены ими из экспериментальных данных по измерениям пространственно-временных распределений интенсивностей излучения для двух спектральных индикаторов (C(0-0) и V(0-0), рис.3), приведены на рис.7. Здесь хорошо видно, что, во-первых, химическая кинетика в канале микроразряда является пространственно неоднородной, а во-вторых, рассмотренное в разделе 2.2 различие в физической природе двух активных зон проявляется и в химических свойствах плазмы в рассматриваемых областях.

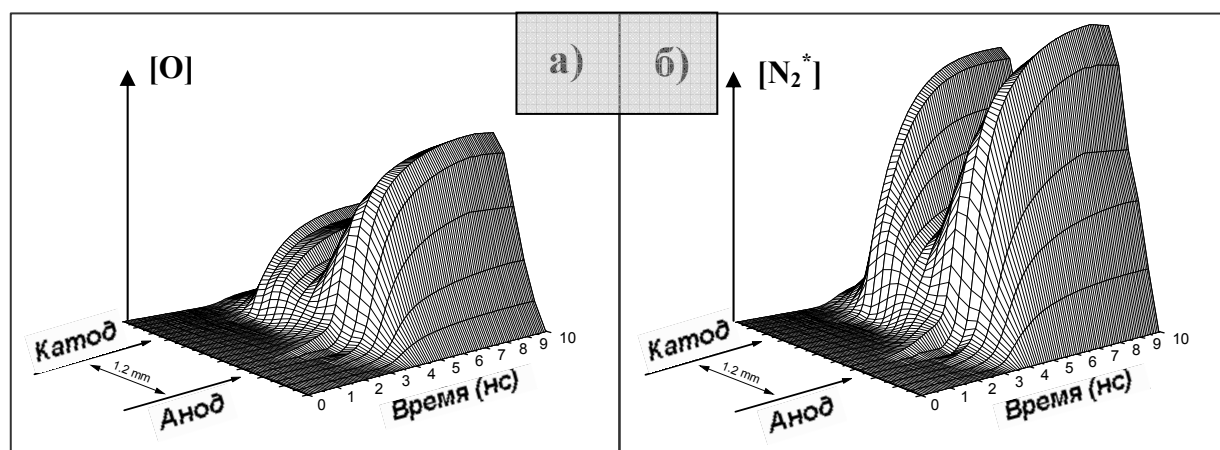


Рис.7. Кинетика образования атомарного кислорода (а) и электронно-возбуждённых триплетных состояний азота (б) в канале микроразряда. Результаты получены авторами [14] из экспериментальных данных по свечению канала, показанных на рис.3 (б,в).

### Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своим коллегам: А.П. Монякину и В.В. Добрякову (РУДН, Москва), которые в начале 90-х годов впервые познакомили его с уникальными возможностями метода кросс-корреляционной спектроскопии; В.Г. Самойловичу (КГЭ, МГУ, Москва) и Х.-Э. Вагнеру (Физический институт университета г. Грайфсвальда, ФРГ), вложивших много сил как в создание экспериментальных комплексов для диагностики плазмы методом кросс-корреляционной спектроскопии, так и в организацию исследований барьерного разряда этим методом; а также бывшим аспирантам: О.С. Шепелюку, А.М. Морозову (КГЭ, МГУ, Москва) и Р. Бранденбургу (Физический институт университета г. Грайфсвальда, ФРГ), чья упорная самоотверженная работа позволила осуществить множество трудоёмких систематических измерений.

## Литература

1. Kogelschatz U., Eliasson B., Egli W. "Dielectric barrier discharges – principle and applications". J. Physique. 1997. V.IV-C4. P.47-66.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. 1989. Изд. Моск. ун-та.
3. Eliasson B., Kogelschatz U. "Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas". IEEE Trans. on Plasma Science. 1991.V.19. No.2. P.309-323.
4. Козлов К.В. "Неорганический и органический синтез в барьерном разряде." - В кн. «Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV.» под ред. В.Е. Фортова. 2000. «Наука», Москва. С.422-428.
5. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. Электросинтез озона. 1987. Изд. Моск. ун-та.
6. Bagirov M.A., Nuraliev N.A., Kurbanov M.A. "Discharge in air gap between dielectrics, and number of partial discharges". Sov. Phys.-Tech. Phys. 1972. V.17. P.495-498.
7. Hirth M., Kogelschatz U., Eliasson B. "The structure of the microdischarges in ozonizers and their influence on the reaction kinetics". Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem., Montreal, Canada. 1983. V.3. P.663-668.
8. Eliasson B., Hirth M., Kogelschatz U. "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges". J. Phys.D: Appl. Phys. 1987. V.20. P.1421-1437.
9. Heuser C., Pietsch G. "Pre-breakdown phenomena between glass-glass and metal-glass electrodes". Proc.6<sup>th</sup> Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Edinburgh, UK. 1980. P.98-101.
10. Heuser C. "Zur Ozonerzeugung in Elektrischen Gasentladungen". 1985. Thesis RWTH Aachen, Germany.
11. Kozlov K.V., Shepeliuk O.S., Samoilovich V.G. "Spatio-temporal evolution of the dielectric barrier discharge channels in air at atmospheric pressure". Proc.11<sup>th</sup> Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Tokyo, Japan. 1995. V.2. P.142-145.
12. Kozlov K.V., Shepeliuk O.S., Monyakin A.P., Dobryakov V.V., Samoilovich V.G. "Experimental study of statistical behavior of separate microdischarges in air-fed ozonizer". Proc. Annual Congress of the Polish Chem. Soc., Lublin, Poland. 1995. P.79-83.
13. Шепелюк О.С. "Пространственно-временная структура микроразряда в озонаторе и её роль в процессе синтеза озона из воздуха" 1999. Дисс. канд. хим. наук. Хим. ф-т МГУ, Москва.
14. Kozlov K.V., Wagner H.-E., Brandenburg R., Michel P. "Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure". J. Phys.D: Appl. Phys. 2001. V.34. P.3164-3176.
15. Kozlov K.V., Dobryakov V.V., Monyakin A.P., Samoilovich V.G., Shepeliuk O.S., Wagner H.-E., Brandenburg R., Michel P. "Cross-correlation spectroscopy in investigations of filamentary gas discharges at atmospheric pressure", in Selected Research Papers on Spectroscopy of Nonequilibrium Plasma at elevated Pressures, Vladimir N. Ochkin, Editor. Proceedings of SPIE. 2002. V.4460. P.165-176.
16. Wagner H.-E., Brandenburg R., Kozlov K.V., Sonnenfeld A., Michel P., Behnke J.F. "The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment". Vacuum. 2003. V.71. P.417-436.
17. Wagner H.-E., Brandenburg R., Kozlov K.V. "Progress in the Visualization of Filamentary Gas Discharges. Part I: Milestones and Diagnostics of Dielectric-Barrier Discharges by Cross-Correlation Spectroscopy". J. Adv. Oxid. Technol. 2004. V.7. No.1. P.11-19.
18. Kozlov K.V., Brandenburg R., Wagner H.-E., Morozov A.M., Michel P. "Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharge in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy". J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V.38. P.518-529.
19. Brandenburg R. "Räumlich und zeitlich aufgelöste spektroskopische untersuchungen an filamentierten und diffused Barrierenentladungen". 2004. Thesis EMAU Greifswald, Germany.
20. Brandenburg R., Wagner H.-E., Morozov A.M., Kozlov K.V. "Axial and radial development of microdischarges of barrier discharges in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at atmospheric pressure". J. Phys. D: Appl. Phys. - to be published in June 2005.
21. Kozlov K.V. "Physical models of the microdischarge in an ozonizer: classification, analysis, and comparison with the reality". Proc. 7 Int. Symp. on High Pressure Low Temp. Plasma Chem., Greifswald, Germany. 2000. ISBN 3-00-006603-9. V.2. P.292-298.
22. Kozlov K.V. "Mechanism of the barrier discharge and it's chemical activity in air". Proc. 3 Int. Symp. on Theoretical and Applied Plasma Chem., Russia. 2002. ISBN 5-230-01566-7. V.1. P.14-21.