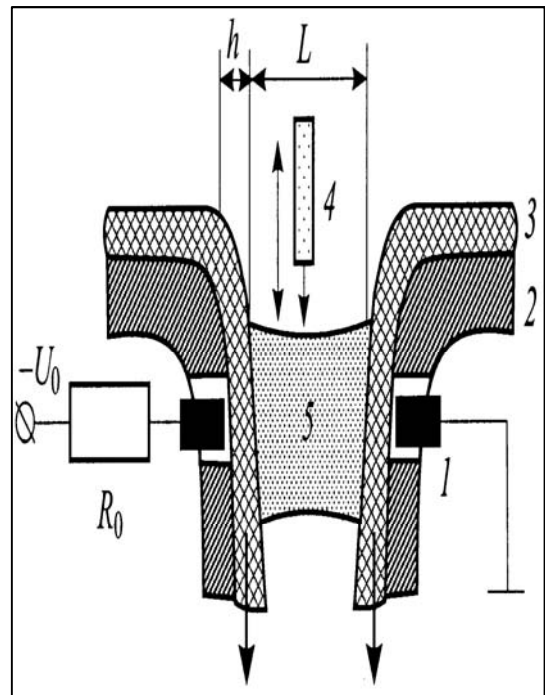


ЛАСЛОВ Г. Е., ШУАЙБОВ О. К.

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ  
З КУРСУ «АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ  
КВАНТОВОЇ ФІЗИКИ»



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»  
ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА КВАНТОВОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ**

**ЛАСЛОВ Г. Е., ШУАІБОВ О. К.**

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ  
З КУРСУ «АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ  
КВАНТОВОЇ ФІЗИКИ»**

**Ужгород-2014**

ББК В333я73-5  
УДК 533.9(076)  
Л26

**Лабораторний практикум з курсу «Актуальні проблеми квантової фізики»** методичний посібник для самостійної роботи студентів магістратури при кафедрі квантової електроніки фізичного факультету //Ласлов Г.Е., Шуаїбов О.К. – Ужгород: Видавництво УжНУ «Говерла», 2014. – 152 с. –Іл.: 53. – Бібл.: 101 назв. – Укр. мовою. – 2014 р.

Методичний посібник написано у відповідності до вимог тимчасового Положення ДВНЗ «УжНУ» стосовно Болонського процесу до навчальних дисциплін і призначений для забезпечення лабораторного практикуму з спеціального курсу **«Актуальні проблеми квантової фізики»**, який вивчається студентами-магістрами, що спеціалізуються на кафедрі квантової електроніки. Він містить матеріал до чотирьох лабораторних робіт з дослідження характеристик та фізичних процесів в наносекундному іскровому розряді з металевими і композиційними електродами, дослідження фізики процесів в низькоенергетичній лазерній плазмі на основі халькогенідних мішеней і характеристик тліючого розряду в повітрі над поверхнею дистильованої води.

**Рецензент:** доктор фіз.-мат. наук, завідувач кафедри електронних систем, інженерно-технічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», професор Опачко Іван Іванович.

This research was supported by the **European Union** and the **State of Hungary, co-financed by the European Social Fund** in the framework of TAMOP-4.2.4.A/2-11/1-2012-0001 'National Excellence Program'.

*Рекомендовано до друку редакційно-видавничою радою  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
протокол №1 від 19.02. 2014 р.*

© Ласлов Г.Е., Шуаїбов О.К., 2014

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	4
ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМИ ІСКРОВОГО РОЗРЯДУ НА ОСНОВІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОЇ СПОЛУКИ $\text{CuInSe}_2$ .....	5
ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМИ ІСКРОВОГО РОЗРЯДУ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $\text{CuInSe}_2$ .....	24
ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК І ПАРАМЕТРІВ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ НА ОСНОВІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ СПОЛУК $\text{CuInSe}_2$ і $\text{CuSbSe}_2$ .....	43
ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЛЮЧОГО РОЗРЯДУ В ПОВІТРІ НАД ПОВЕРХНЕЮ ДИСТИЛЬОВАНОЇ ВОДИ .....	109

## ПЕРЕДМОВА

Спеціальний курс для студентів магістратури при кафедрі квантової електроніки «*Актуальні проблеми квантової фізики*» включає лекції з найбільш актуальних питань квантової електроніки, фізики низькотемпературної газорозрядної плазми в тому числі і лазерної плазми та нелінійної лазерної спектроскопії. Він доповнений також спеціальним лабораторним практикумом, що включає чотири лабораторні роботи.

Вибір тематики лабораторних робіт зумовлений в першу чергу такими актуальними питаннями сучасної фізичної електроніки такими як синтез наноструктур металів і халькопїритів, які є ефективним робочим елементом сучасних сонячних батарей, в імпульсному наносекундному розряді атмосферного тиску у повітрі, низькоенергетичній лазерній плазмі у вакумі та в тліючому розряді атмосферного тиску над поверхнею рідин.

Теоретична частина лабораторних робіт базується на спеціальних курсах, що вивчались студентами на 3-4 курсах: «Фізика лазерів», «Імпульсна техніка», «Спектроскопія», але вона деталізована на основі сучасної монографічної літератури, оглядів літератури і окремих оригінальних статей з тематики лабораторних робіт.

Питання, що розглядаються в даному методичному посібнику, формують в студентів магістратури фундамент для дальнішого успішного навчання в аспірантурі та ефективній роботі на підприємствах і фірмах, які спеціалізуються в галузі фізичного приладобудування, розробки чи застосування лазерної техніки, світлотехніки і мікро-нанотехнологій.

## Лабораторна робота - 1.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМИ ІСКРОВОГО РОЗРЯДУ НА ОСНОВІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОЇ СПОЛУКИ $\text{CuInSe}_2$**

**1. Мета роботи.** Ознайомлення студентів з станом дослідження та основними застосуваннями наносекундного іскрового розряду в повітрі при атмосферному тиску і технікою дослідження емісійних характеристик цього іскрового розряду з електродами на основі полікристалічної сполуки  $\text{CuInSe}_2$ .

**2. Необхідні прилади і пристрої.** Генератор високовольтних імпульсів наносекундної тривалості, розрядна камера з нержавіючої сталі з діелектричною кришкою, система композитних електродів, монохроматор МДР-2, фотопомножувач ФЭУ-106, підсилювач постійного струму У1-2, електронний потенціометр КСП-4.

### **3. Теоретичні відомості, необхідні для виконання лабораторної роботи.**

Іскровий розряд знайшов використання як джерело спектрів випромінювання в емісійному спектральному аналізі, при електроіскровому легуванні і нанесенні покриттів, його дослідження важливо для підвищення ерозійної стійкості електричних контактів. При емісійному спектральному аналізі з іскровим збудженням спектрів відома проблема впливу складу матеріалів на відносну інтенсивність спектральних ліній – так званий, вплив «третьох складових». Цій проблемі присвячена численна література, однак досі не існувало теоретичної моделі і достатньої кількості експериментальних досліджень, які б дозволяли кількісно методами математичного моделювання встановити залежність параметрів іскрового розряду, його складу та інтенсивності спектральних ліній від матеріалу електродів,

швидкості випаровування, тиску та потужності розряду. Створення моделі є необхідною складовою для розвитку теорії емісійного спектрального аналізу, а також для правильної інтерпретації експериментальних результатів при спектроскопічній діагностиці процесів в іскровому розряді, електроіскрового легування та дослідженні ерозії електричних контактів [1, 2].

Крім цього, іскровий наносекундний розряд є перспективним методом для отримання наночастинок металів різних розмірів у повітрі [3], воді [4] та етанолі [5].

### 3.1. Механізми утворення іскрового розряду

Іскровий розряд виникає при тисках повітря порядку атмосферного і вище, але при не дуже коротких проміжках – порядку (0,1-1) см і більше, тобто при величині параметра **pd** більшому 1000 Тор·см, а до електродів прикладається напруга вища пробивної. Для пробою проміжків з настільки великими значеннями **pd** потрібні значні напруги, що складають десятки і сотні кіловольт. Розряд проходить швидко, нестаціонарним чином і в загальному представляє собою саме те явище, про яке в побуті говорять: "проскакує іскра". Грандіозною формою іскрового розряду є блискавка, довжина якої може становити кілька кілометрів. Блискавка пробиває проміжок між зарядженою хмарою і землею або між двома різними хмарами. За зовнішнім виглядом іскровий розряд у лабораторних умовах – це та ж блискавка тільки в мініатюрі. По досягненні пробивної напруги проміжок між електродами "блискавично" прорізується як тонкий, іноді зигзагоподібний, іноді розгалужений канал з плазми, що світиться, і тут же гасне. Іскра супроводжується характерним тріском, як блискавка - гуркотом грому. Цей звук зумовлений ударною хвилею в повітрі. Джерелом звуку є різке підвищення тиску від інтенсивного виділення джоулевого тепла в іскровому каналі при проходженні великого розрядного струму.

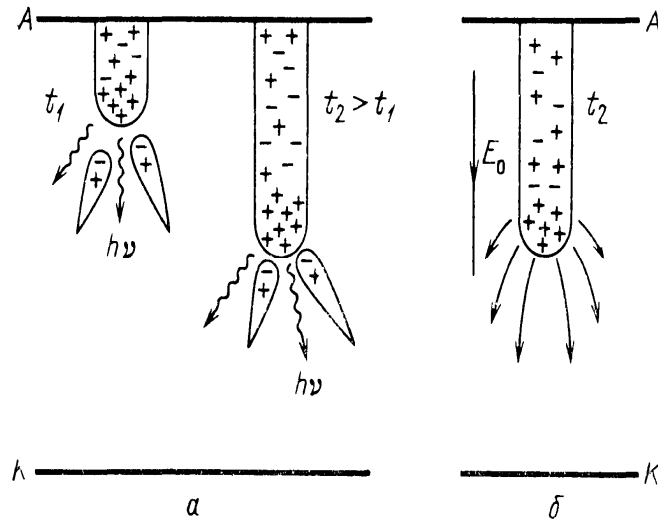
Іскровий розряд - явище комплексне і дуже складне.

Його першою стадією є процес стримерного або лідерного пробою, який проходить набагато більш складним шляхом, ніж при низьких тисках (темний або тліючий розряд). Потім, після формування струмопровідного каналу, що до речі, відбувається поетапно і теж вельми «хитромудрим» чином, здійснюється розряд в буквальному сенсі слова. Конденсатор розряджається в результаті переносу заряду сильним струмом по замкнутій області розрядного ланцюга [6].

Стример являє собою слабоіонізований тонкий плазмовий канал, який утворюється з первинної лавини в досить сильному електричному полі і проростає в ту чи іншу або в обидві сторони до електродів; біля порогу пробою плоского проміжку - від самого анода до катода. Маючи деяку провідність, стример по досягненні електродів може так трансформувати електричне поле, що відкривається можливість різкого посилення іонізації і струму, що в кінцевому рахунку і призводить до виникнення іскрового розряду в проміжку. Виникнення стримера і замикання ним розрядного проміжку - це необхідна, але не достатня умова для здійснення пробою. Для переродження лавини в стример в ній повинно досягатися досить високу підсилення. Поле просторового заряду повинно вирости до величини порядку прикладеного, інакше не буде причин для порушення нормального ходу розвитку потоку лавин. У не дуже довгих плоских проміжках, при не дуже великих перенапруженнях (порівняно з пробивним), це трапляється, коли лавина вичерпує весь резерв підсилення, тобто досягає анода. Стример зароджується тоді у самого анода (в області найбільшого просторового заряду) і проростає до катода. Такий стример називають катоднаправленим або позитивним. У більш довгих плоских проміжках, при великих перенапруженнях, число зарядів в первинній лавині стає досить великим раніше. Лавина перероджується в стример, не досягнувши анода. У цьому випадку стример проростає до обох електродів. Якщо стример утворюється, коли лавина ще недалеко пішла від катода, він проростає в



основному в бік анода. Такий стример називають аноднаправленим або негативним. Визначальна роль, відповідно до гіпотези, належить високоенергетичним фотонам, які випромінюються поблизу первинної лавини.



**Рис. 1.** Схема катодонаправленого стримера: а - стример в два послідовні моменти часу  $t_1$  і  $t_2$ ; показані вторинні лавини, які направлені до позитивної голівки стримера, хвилясті стрілки - фотони, від яких з'являються електрони для лавин; б - лінії напруженості електричного поля близько голівки стримера.

Вирвані фотонами електрони дають початок вторинним лавинам, які втягуються у слід, оскільки результуюче електричне поле спрямоване саме таким чином. Електрони вторинних лавин, змішуючись з іонами первинної лавини, утворюють квазінейтральну плазму. Вони також збуджують атоми, що призводить до випромінювання нових фотонів. Іони вторинних лавин примножують на катодному кінці виниклого плазмового каналу позитивний заряд. Останній створює поле, яке притягує до себе електрони наступних вторинних лавин, і т.д. Таким чином, росте стример. Процес нейтралізації іонного сліду первинної лавини починається від того місця, де знаходиться позитивний заряд і електричне поле найсильніше - від анода, якщо тільки там досягнута

умова переродження лавин  $E'=E_0$ . Саме така ситуація показана на рис. 1.

Як впливає з усього попереднього, стример утворюється з лавини, якщо поле її просторового заряду досягає величини порядку зовнішнього електричного поля. Відповідне наближене рівність

$$E' = eR^{-2} \exp[\alpha(E_0)x] \approx E_0 \quad (1)$$

можна розглядати як критерій виникнення стримера. Він накладає умову на параметри  $E_0$  і мінімальну для даної  $E_0$  довжину проміжку  $d=x$ . Чисельні результати для параметрів  $E_0$  і  $d$ , що впливають з формул:

$$R = \left(\frac{3e}{\alpha E_0}\right)^{1/3} = \exp\left(\frac{\alpha x}{3}\right) = \frac{3}{\alpha} \cdot \frac{E'}{E_0} \approx E_0, \quad n_e = \frac{\alpha E_0}{4\pi e}$$

залежать від заданого радіусу головки лавини  $R$ .

У роботах Леба і Міка, брався дифузійний радіус голівки лавини  $r_D(E_0)$  за формулою:

$$r_D(x_0) = \sqrt{4D_e t} = \sqrt{4 \frac{D_e x_0}{\mu_e E_0}} = \sqrt{\frac{8\bar{E}x_0}{3eE_0}}, \quad \text{де } D_e - \text{ коефіцієнт}$$

дифузії електронів,  $\mu_e$ -рухливість електронів.

Звідси впливає відома умова пробою Міка:

$$\alpha(E_0)d \approx 18 - 20, \quad n_e = e^{\alpha x} \sim 10^8 \quad (2)$$

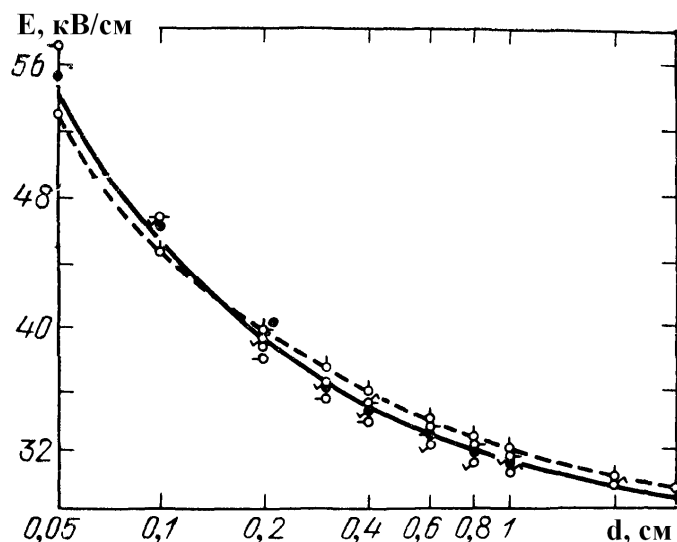
У теорії Леба і Міка поява пробою ототожнювалася з фактом виникнення стримера. Насправді ж це не завжди так. Тепер відомо, що при  $d < 5$  см атмосферне повітря пробивається не стримерним, а таунсендовським механізмом розмноження лавин. Умова  $\alpha d \approx 2$  на коефіцієнт підсилення лавини до моменту утворення стримера мало відчутно до вибору величини  $R$ , бо величина  $\alpha d$  стоїть у показнику експоненти. Так, при виборі  $R \approx \alpha^{-1} \sim 10^{-1}$  см виходить  $N_e \sim 10^9$ , але  $\alpha d \approx 21$  все одно близько до значення, що наведено в формулі (2). Треба сказати, що обробка експериментів по пробою різних газів при тиску  $p \sim 1$  атм. і  $d \sim 1-10$  см

призводить до наближеного емпіричного зв'язку  $\alpha(E_0)d \approx 20$ , що еквівалентно критерію Міка. Не слід, однак перебільшувати значення цієї обставини, бо з будь-яких критеріїв типу (1) впливає слабка логарифмічна залежність  $\alpha d$  від інших величин, які входять у формулу (2).

Не можна сказати, щоб конкретний механізм фотоіонізації газу був настільки важливий для стримерного процесу і був дуже яким. Адже треба збудити атоми до енергій, що перевищують потенціал іонізації, щоб фотон, який випромінюється, міг вирвати електрон з збудженого атома, а такі акти відбуваються рідко. Передбачається, що в повітрі кисень іонізується фотоном, який був випромінений збудженим азотом ( $I(N_2)=15,6 \text{ eV} > I(O_2)=12,2 \text{ eV}$ ), але прямих експериментальних підтверджень цього, на даний час немає. Не виключено, що електрони народжуються складним шляхом в ході дифузії резонансного випромінювання і асоціативної іонізації збудженого атома при об'єднанні з незбудженим.

## 1.2. Пробій і утворення стримерів в однорідному електричному полі в повітрі

Прилипання електронів уповільнює хід іонізації в лавині



**Рис. 2.** Пробивне поле в плоскому повітряному проміжку залежно від його довжини  $d$  при  $p=1$  атм. за даними авторів [7].

і призводить до підвищення полів і граничних значень  $pd$ , при яких відбувається зміна таунсендівських і стримерних механізмів. Вельми показовим у цьому відношенні є аналіз отриманих на підставі експерименту величин для атмосферного повітря. З зрозумілих причин повітря становить винятковий інтерес і багато досліджувався. На рис. 2 наведені результати вимірювань напруг при кімнатній температурі.

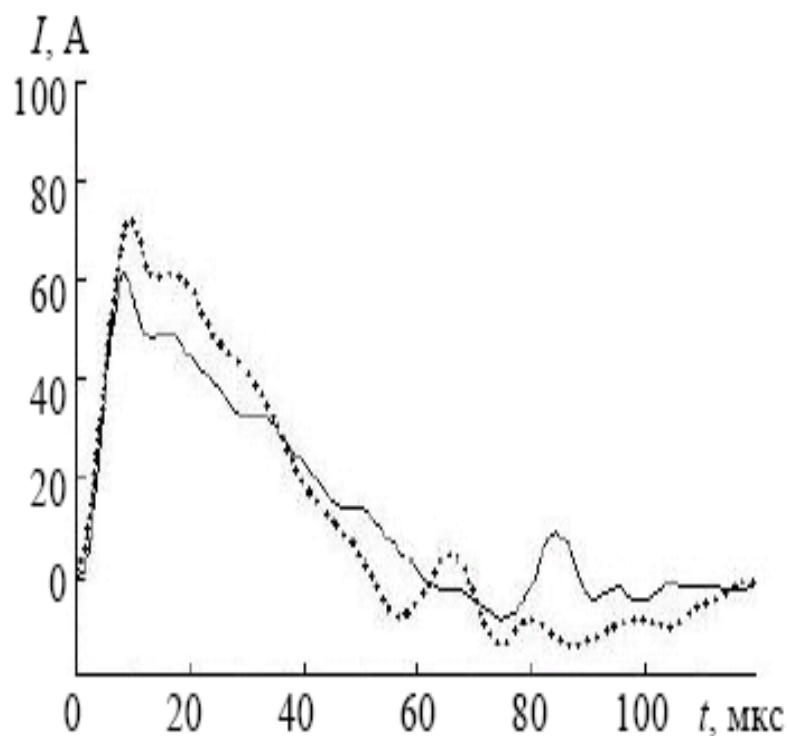
### **1.3. Умови запалювання іскрового наносекундного розряду з металевими електродами при атмосферному тиску**

Відомі на даний час результати дослідження випромінювання мікросекундного іскрового розряду при атмосферного тиску у повітрі, воді та етанолі в [8] при відстані між мідними електродами 1 мм, тривалості імпульсу струму  $\sim 100$  мкс і величині його амплітуда  $\sim 80$  А. В спектрах випромінювання таких розрядів спостерігали спектральні лінії збуджених атомів міді в УФ і видимому діапазоні довжин хвиль.

В праці [9] досліджувалось випромінювання плазми, яка виникала внаслідок іскрового розряду між металевими електродами при міжелектродній відстані 0.5 мм. Тривалість імпульсу напруги на піввисоті складала  $\sim 1$  нс при його амплітуді - 10 кВ. У спектрах випромінювання такого розряду спостерігались іонні спектральні лінії матеріалів електродів в УФ області довжин хвиль.

Одним з умов виникнення іскрового розряду в повітрі – отримання пробою між електродами, але для цього необхідно вибрати відповідний режим роботи, відстань між електродами, частоту слідування імпульсів і форму імпульсу струмів та напруги. В праці [8] представлена осцилограма струму іскрового мікросекундного розряду у повітрі та у воді. Характеристики імпульсу струму приведені на рис. 3.

Як видно з рис. 3 амплітудне значення імпульсу струму переважає 70 А, а його тривалість більша за 100 мкс.



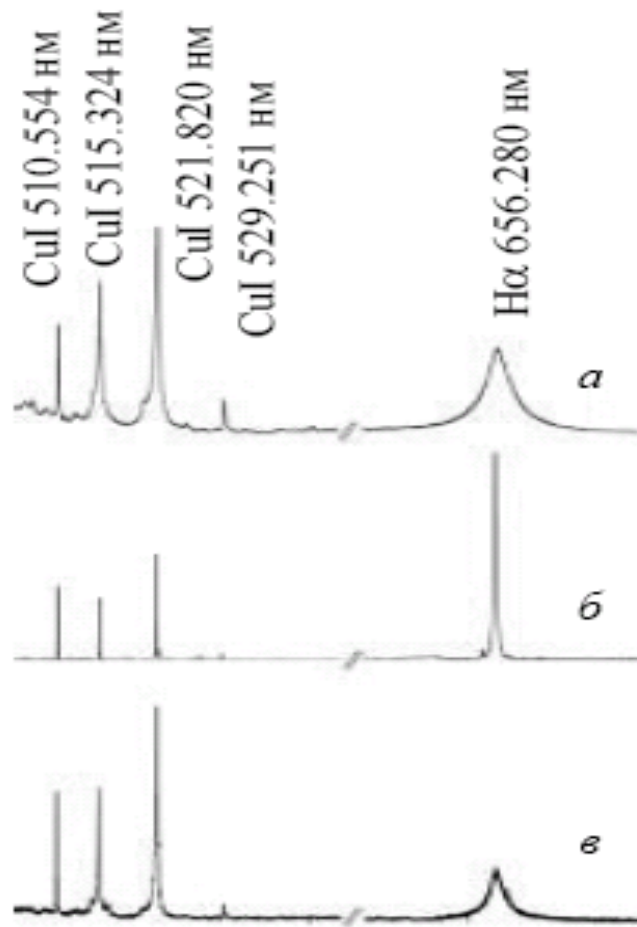
**Рис. 3.** Осцилограми струму іскрового розряду у повітрі (пунктирна лінія) і у воді (суцільні) [8].

Імпульс струму характеризується швидко наростаючим переднім фронтом і після досягнення максимуму повільно спадає, задній фронт згідно рис. 3 не зменшується до нуля. Особливості такої форми імпульсу струму можна пояснити виникненням стримерів або лідерних каналів пробою при іскровому розряді.

Згідно вище приведених умов, типові спектри випромінювання електророзрядної плазми в спектральних ділянках 500-545 і 640-685 нм представлені на рис. 4.

У зазначені інтервали спектру попадають атомні лінії міді і лінія водню  $H_{\alpha}$  з довжиною хвилі 656,3 нм. Найбільш інтенсивні в спектрі – лінії збуджених атомів міді: **Cu I** 521,820 нм, **Cu I** 515,324 нм, **Cu I** 510,554 нм і спостерігається також менш інтенсивна лінія **Cu I** 521,29 нм. Ці спектральні характеристики дали можливість авторам [8]

визначити електронну температуру плазми. Як правило,

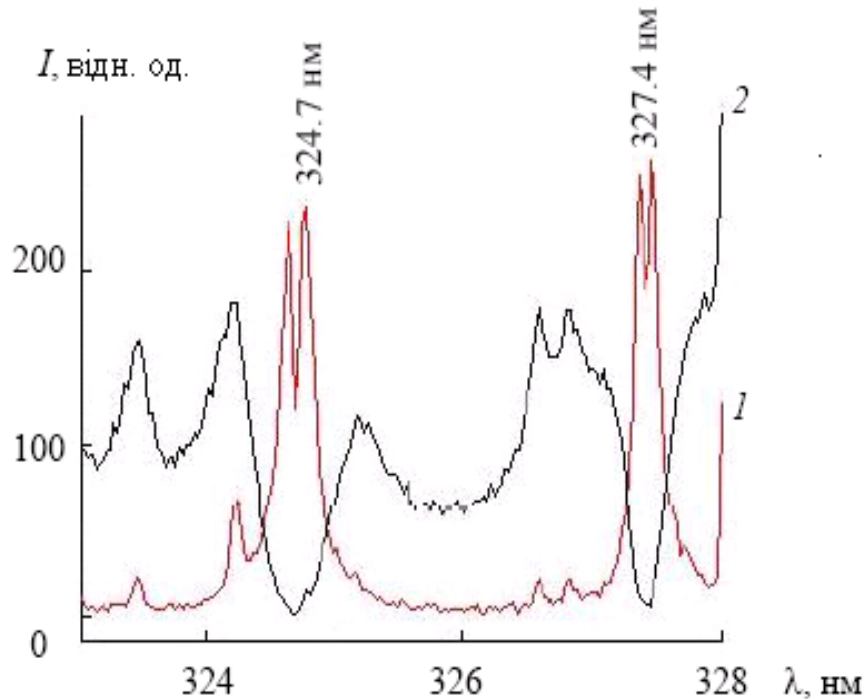


в

**Рис. 4.** Спектр випромінювання електророзрядної плазми іскового розряду у воді (а), в повітрі (б) і етанолі (в) [8].

в дуговому розряді реєструвались більш вузькі спектральні лінії порівняно з іскровим режимом. Наприклад, ширина спектральної лінії  $H_{\alpha}$  на піввисоті в режимі іскрового розряду у воді 4-8 раз більша порівняно з дуговим розрядом. Параметри плазми електричного розряду в рідині у значній ступені залежать від параметрів джерела живлення, зокрема від пікової потужності енергетичного внеску.

Слід зазначити істотну відмінність іскрового і дугового режимів розряду в області резонансних спектральних ліній збуджених атомів міді **Cu I** 324,7 нм і **Cu I** 327,4 нм. Фрагменти спектрів приведені на рис. 5.



**Рис. 5.** Фрагмент спектру випромінювання електророзрядної плазми у воді (1-дуга, 2- іскра) [8]

Як впливає з рис. 5 в умовах дугового розряду у воді резонансні лінії міді уширені.

#### **4.Завдання до лабораторної роботи.**

- 4.1. Дослідити емісійні характеристики плазми іскрового розряду з електродами на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$ .
- 4.2. Зареєструвати спектр випромінювання іскрового розряду в залежності від напруги імпульсів генератора.
- 4.3. Зареєструвати спектри випромінювання іскрового розряду при різних частотах слідування імпульсів.
- 4.4. Записати спектр випромінювання іскрового розряду при різних міжелектродних відстанях.

#### **5.Методика і техніка досліджень.**

У цій частині приведені характеристики експериментальної установки для дослідження емісійних

характеристик іскрового наносекундного розряду. А також описано калібрування системи реєстрації оптичних сигналів.

### 5.1. Експериментальна установка.

У цьому пункті описана будова експериментальної установки, яка використовувалась для дослідження характеристик іскрового розряду методом емісійної спектроскопії. А також описані основні характеристики системи реєстрації емісійних характеристик плазми іскрового розряду з електродами на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**.

Експериментальна установка складалася з джерела випромінювання на основі іскрового розряду, систем реєстрації емісійних характеристик розряду.

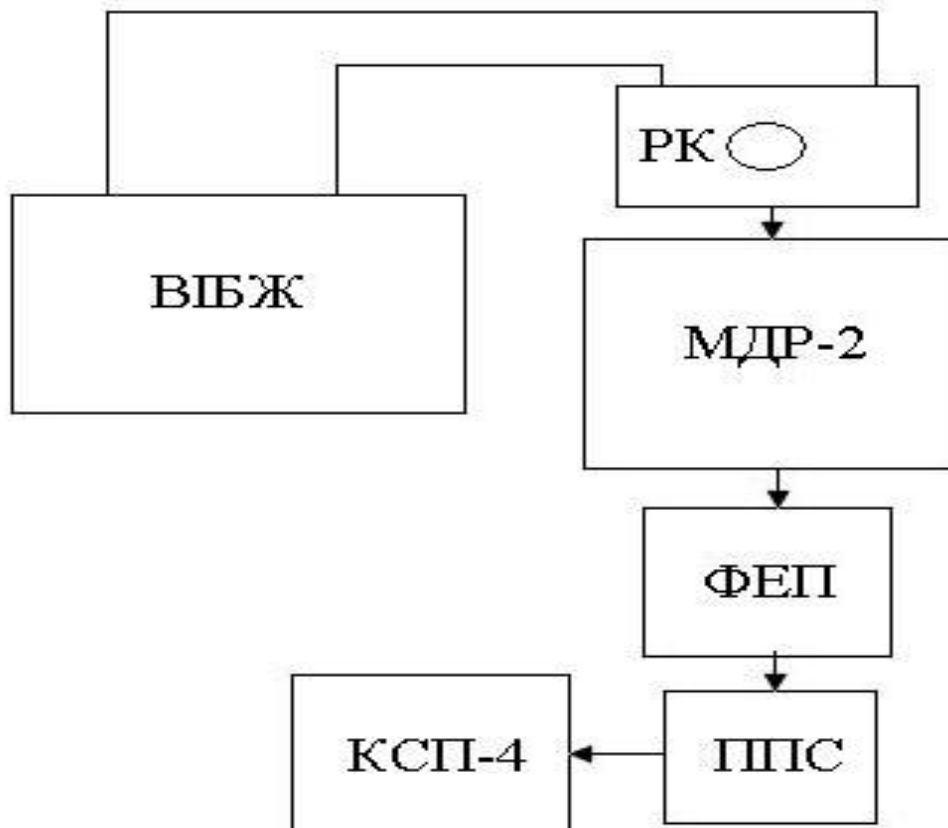
Для дослідження емісійних характеристик імпульсного наносекундного розряду у повітрі з електродами на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** використовувалась експериментальна установка, блок-схема якої приведена на рис. 6.

Основні вузли установки – розрядна камера з електродами, високовольтний імпульсний блок живлення, спектральний прилад **МДР-2**.

Формування імпульсів відбувається наступним чином. Конденсатор ємністю 6,6 нФ від джерела постійної напруги заряджається до 10 кВ, після чого відбувається його розряд через імпульсний тиратрон і первинну обмотку підвищуючого імпульсного кабельного трансформатора. До вторинної обмотки кабельного трансформатора через високовольтний кабель підключався один з композиційних електродів. Використання трансформатора дозволяло отримати імпульсну напругу величиною 30-35 кВ. Тривалість імпульсів напруги і струму складала 10 нс, а частота їх повторення могла змінюватися в межах 10-100 Гц.

Наступний важливий елемент експериментальної установки це розрядна камера з двома кварцовими вікнами. Система електродів встановлювалась на діелектричному фланці (вініпласт). У якості електродів використовували полікристал **CuInSe<sub>2</sub>**. Тиск повітря у камері складав 1 атм.

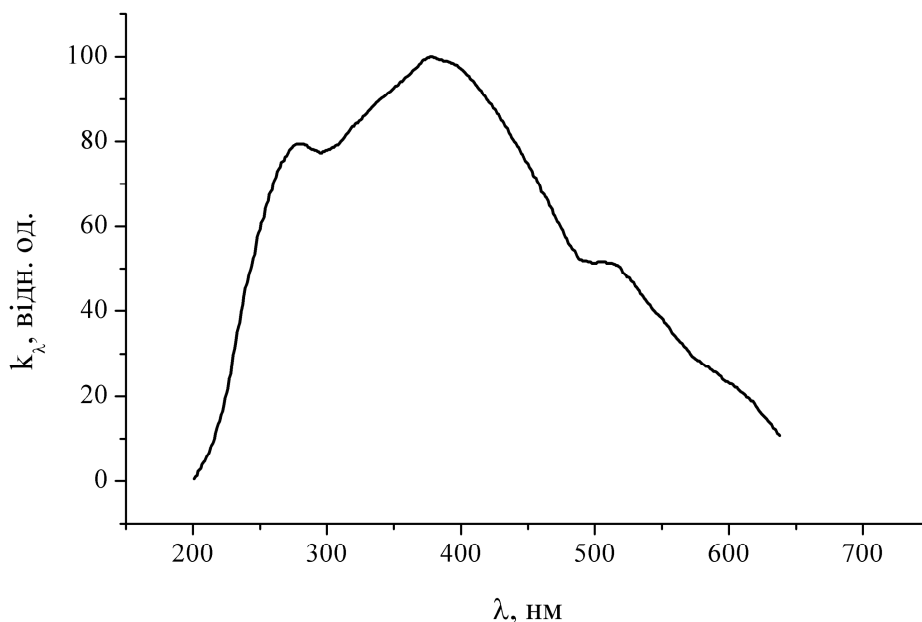




**Рис. 6.** Загальна схема експериментальної установки: ВІБЖ- високовольтний імпульсний блок живлення; РК – розрядна камера; МДР-2 – спектральний монохроматор; ФЕП – фотоелектричний помножувач-ФЭУ-106; ППС – підсилювач постійного сигналу; КСП-4 – самописець.

Випромінювання плазми у спектральному діапазоні 200-630 нм поступало через вхідну щілину монохроматора **МДР2** з дифракційною решіткою 1200 штрих./мм. На виході монохроматора для детектування випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач **ФЭУ-106**, підключений до підсилювача постійного струму **У1-2**. Фотопомножувач має високу чутливість в діапазоні спектру 200-450 нм, з максимальною чутливістю на довжині хвилі 254 нм. На рис. 7 і 8 зображені залежності чутливості

системи реєстрації (ФЭУ-106, МДР-2) від довжини хвилі, а також від напруги на ФЕП.



**Рис. 7.** Залежність чутливості системи реєстрації (ФЭУ-106, МДР-2) від довжини хвилі.

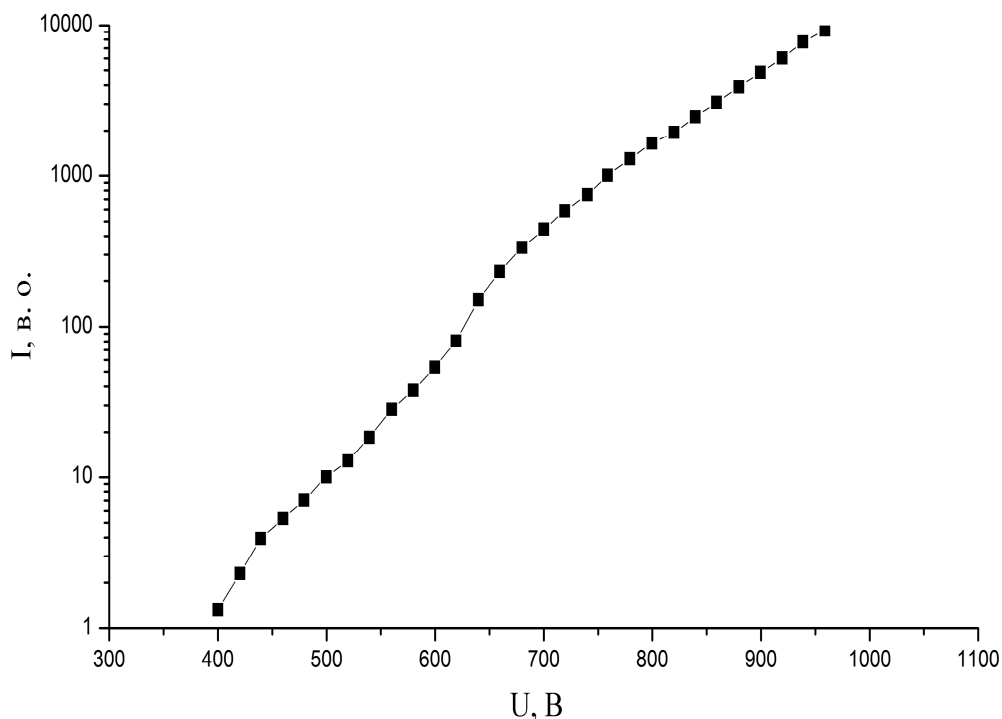
Спектри випромінювання розряду та інтенсивність (яскравість) атомарних ліній і молекулярних смуг реєструвалися фотоелектронним помножувачем та самописцем КСП-4.

Юстування системи проводилося в два етапи. На першому етапі потрібно було виставити всі елементи системи на одній осі, а саме розрядну камеру, а також щілину монохроматора для цього був використаний гелій-неоновий лазер.

Промінь лазера був націлений на середину щілини і перпендикулярно до неї. Розрядна камера була розташована таким чином щоб промінь лазера проходив між електродами.

Систему ФЭУ-106 і МДР-2 калібрували за випромінюванням дейтерієвої та вольфрамової ламп. Це дозволило виміряти відносні інтенсивності спектральних ліній випромінювання ( $I/k_\lambda$ , де  $k_\lambda$  – відносна спектральна

чутливість системи реєстрації). Ототоження спектрів здійснювалось з використанням довідників [10-12].



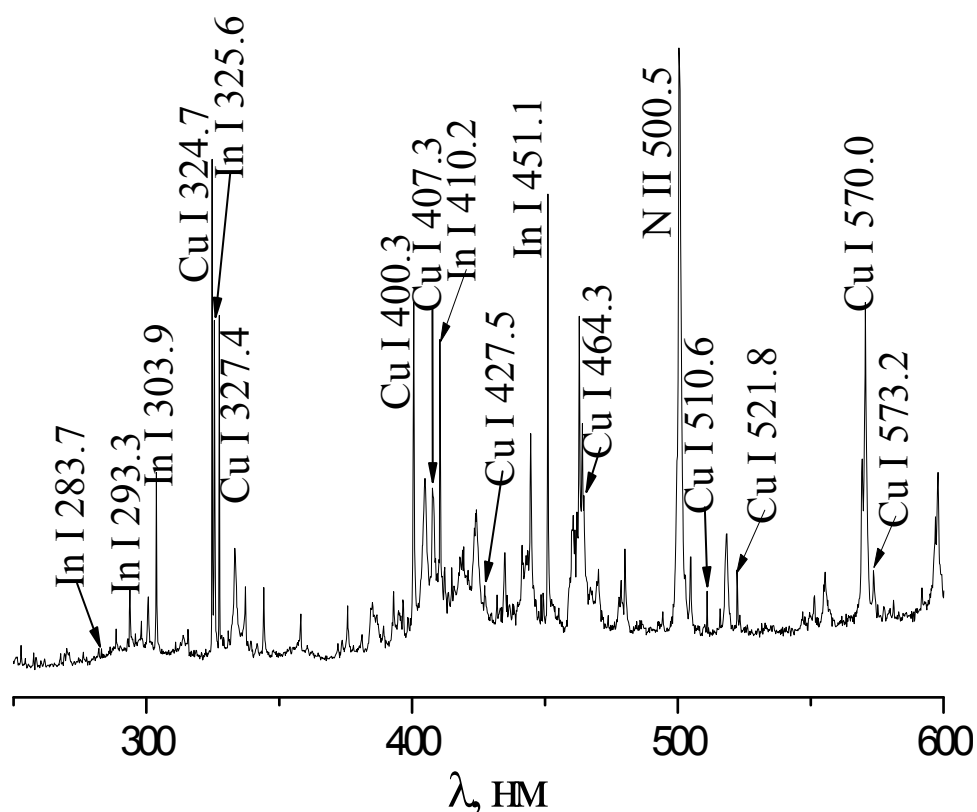
**Рис. 8.** Залежність чутливості системи реєстрації ФЭУ-106 від напруги.

## **6. Результати досліджень (приклад).**

У цьому пункті описані результати досліджень спектроскопічних характеристик плазми іскрового розряду з електродами на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$  і приведені найбільш придатні спектральні лінії для діагностики плазми.

### **6.2. Емісійні характеристики плазми іскрового розряду з електродами на основі сполуки $\text{CuInSe}_2$ .**

Усереднений за часом спектр випромінювання плазми іскрового розряду з електродами на основі полікристалічної сполуки  $\text{CuInSe}_2$  представлено на рисунку 9.



**Рис. 9.** Спектр випромінювання плазми іскрового розряду на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**.

Спектр випромінювання плазми включав наступні спектральні лінії збуджених атомів міді та індію: 324.7; 327.4; 400.3; 407.3; 464.3; 510.6; 521.8; 570.0; 573.2 нм **CuI** і 283.7; 293.3; 303.9; 325.6; 410.2; 451.1 нм **InI**. Спектральні лінії збуджених атомів селену не спостерігались.

В таблицях 1 і 2 приведені основні характеристики спектральних ліній збуджених атомів міді та індію, відповідно. Таблиці включають довжину хвилі ( $\lambda$ ), інтенсивність (**I**), імовірність переходу (**A**), енергію верхнього рівня (**E<sub>верх</sub>**) і терм верхнього рівня відповідної спектральної лінії.

Крім спектральних ліній матеріалу електродів реєструвались інтенсивну іонну лінію атомарного іона азоту 500.5 нм **NI**. Ця спектральна лінія спостерігалась в нано-

**Таблиця 1** Спектральні лінії збудженого атома міді **CuI**

$\lambda$ , нм	I, в.о.	A, $10^8$ $c^{-1}$	$E_{\text{верх}}$ , еВ	Term <sub>верх</sub>
324.7	1.82	1.37	3.82	4p $^2P_{1.5}$
327.4	1.29	1.36	3.79	4p $^2P_{0.5}$
400.3	1.34	-	8.79	s4d' $^2P_{1.5}$
407.3	0.7	-	8.02	s5s' $^2D_{1.5}$
427.5	0.38	0.345	7.74	s5s' $^4D_{3.5}$
464.3	0.68	-	8.09	s5s' $^2D_{1.5}$
510.6	0.36	0.019	3.82	4p $^2P_{1.5}$
515.3	0,3	0,6	6.19	4d $^2D_{1.5}$
521.8	0,4	0,75	6.19	4d $^2D_{2.5}$
570.0	1.34	0.024	3.82	4p $^2P_{1.5}$
573.2	0.43	-	7.73	5s' $^4D_{3.5}$

секундних розрядах у повітрі атмосферного тиску на протязі перших 50-150 нс, а потім зникала внаслідок проходження ефективних рекомбінаційних процесів між іонами та електронами плазми. В результаті цих процесів в спектрах випромінювання плазми на пізніх її стадіях розпаду появляються окремі інтенсивні спектральні лінії атома азоту у видимій ділянці спектру. Також спостерігали слабку смугу другої позитивної системи азоту і **j-систем NO**.

Інтенсивних спектральних ліній іонів міді в спектрі випромінювання, яких можна було надійно ідентифікувати, не спостерігали. Імовірно, однозарядні іони міді утворюються в основному стані і вступають в реакцію діелектронної рекомбінації з електронами. В результаті цієї реакції утворюються збуджені атоми міді, які розпадаються з випромінюванням спектральних ліній у видимому і УФ діапазонах довжин хвиль.

Найбільш інтенсивними спектральними лініями були іонна лінія атомарного азоту, лінії збуджених атомів 324.7; 327.4 нм **CuI** міді і 303.9, 410.2, 451.1, 325.6 нм **InI** індію.

**Таблиця 2** Спектральні лінії збудженого атома індію **InI**

$\lambda$ , нм	I, в.о.	A, $10^8$ $c^{-1}$	$E_{\text{верх}}$ , еВ	Term <sub>верх</sub>
283.7	0.16	-	4.64	$s5p^2\ ^4P_{2.5}$
293.3	0.37	0.23	4.5	$5s^27s\ ^2S_{0.5}$
303.9	0.76	1.11	4.07	$5s\ 5d\ ^2D_{1.5}$
325.6	1.28	1.3	4,081	$5s\ 5d\ ^2D_{2.5}$
410.2	1.21	0.5	3.02	$5s^26s\ ^2S_{0.5}$
451.1	1.7	0.89	3.02	$5s^26s\ ^2S_{0.5}$

Отже емісійний спектр плазми іскрового розряду складається з атомарних ліній матеріалу електродів, атомарної та іонної лінії азоту. Найбільш придатними спектральними лініями для діагностики плазми є атомарні спектральні лінії міді у видимій області спектру та атомарні спектральні лінії індію в **УФ** і видимому діапазонах довжин хвиль.

Ці результати можуть бути використані для глибшого розуміння процесів у іскровому розряді, а також для вибору оптимальних умов напилення тонких плівок та синтезу наночастинок різних розмірів на основі диселеніду міді методом імпульсного наносекундного розряду.

## 7. Порядок виконання роботи

1. Згідно схеми, яка представлена на рис.6., перевірити чи всі прилади підключені до електромережі. Перевірити заземлення всіх приладів.
2. Відюстувати монохроматор і розрядну камеру з використанням гелій-неонового лазера.
3. Ввімкнути тумблер «**СЕТЬ**» високовольтного імпульсного блоку живлення (**ВІБЖ**) і прогрівати його на протязі 30 хв.
4. Ввімкнути блок живлення фотоелектронного помножувача «**ФЭУ-106**» і прогрівати його на протязі 60 хв.

5. Включити тумблер «**СЕТЬ**» на підсилювачі постійного струму **У1-2** і прогрівати на протязі 60 хв.
6. Включити тумблер «**Високе**» на високовольтному імпульсному блоці живлення (**ВІБЖ**).
7. Подати напругу на «**ФЭУ-106**» приблизно 1200 В.
8. Виставити нуль на підсилювачі постійного струму **У1-2**.
9. Включити самописець **КСП-4**.
10. Виставити на високовольтному імпульсному блоці живлення напругу  $0,85 U_{\text{макс}}$ .
11. Включити тумблер «**Частота**» на 25 Гц і перевірити стабільність розряду.
12. Отриманий спектр, розшифрувати і зробити ототожнення найбільш інтенсивних спектральних ліній

## **8.Контрольні запитання**

1. Що Ви розумієте під терміном «іскровий розряд»?
2. Наведіть приклади виникнення іскрового розряду у природі та в лабораторних умовах.
3. Які фізичні величини визначають умову виникнення іскрового розряду?
4. Що Ви розумієте під терміном «електронна лавина»? Яку роль відіграє лавина під час виникнення іскри?
5. Що таке стример?
6. Механізм виникнення стримера.
7. Чим відрізняється аноднаправлений стример від катоднаправленого?
8. Які спектральні лінії спостерігаються при дослідженні плазми іскрового розряду з мідними електродами в повітрі?
9. Чим відрізняються спектри плазми іскрового і дугового розрядів у повітрі?
10. У чому полягає відмінність у емісійних характеристиках іскрового розряду у повітрі, воді та етанолі?

## **Перелік літератури:**

1. Kurochkin V., Kravchenko L. Interaction of a spark discharge with W-Cu electrodes alloyed by REE // High Temperature Materials and Processes 2000. Vol. 6. №19. P. 427-453.
2. Курочкін В.Д. Мас-спектри жевріючого розряду при мас-спектрометричному аналізі високолегованих сталей // Порошкова металургія №3. С. 112-114.

3. David Z Pai, Deanna A Lacoste and Christophe O Laux Nanosecond repetitively pulsed discharge in air at atmospheric pressure – the spark regime // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2010. Vol. 19. P. 1-10.
4. Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В. Спектроскопическая диагностика плазмы электрического разряда в жидкости // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2009. Т.76, №6, С.907-914.
5. V.S.Burakov, A.V.Butsen, V.Bruser, F.Harnisch, P.Y.Misakov, E.A.Nevar, M.Rosenbaum, N.A.Savastenko, N.V.Tarasenko, Synthesis of tungsten carbide nanopowder via submerged discharge method // *J. Nanopart. Res.*, 2008, V. 10, P. 881-886.
6. N. Parkansky, G.Frenkel, B.Alterkop, I.Beilis, R.L.Boxman, Z.Barkay, Yu.Rosenberg, Ni-C powder synthesis by a submerged pulsed arc in breakdown mode // *J. Alloy. Compounds*, 464, P. 483 (2008).
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Москва: Наука, 1992, 536 с.
8. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. Синтез наночастиц методом импульсного электрического разряда в жидкости // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2008. Т.75, №1, С.111-120.
9. E.Kh. Baksht, V.F. Tarasenko, Yu.V. Shut'ko, M.V. Erofeev Point-like pulse periodic UV radiation source with short pulse duration // *Quantum Electronics*, **2012**, 42, 153-156.
10. Smith P.L., Heise C., Esmond J.R., and R.L. Kurucz Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz (Smithsonian astrophysical observatory, Cambridge, 1995); <http://cfa-www.harvard.edu/amp>.
11. J.E.Sansonetti, W.C.Martin Handbook of basic atomic spectroscopic data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, P. 1559 (2005).
12. NIST 2011 National Institute of Standard and Technologies <http://www.nist.gov>.



## Лабораторна робота - 2.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМИ ІСКРОВОГО РОЗРЯДУ НА ОСНОВІ СПОЛУКИ $\text{CuInSe}_2$**

**1. Мета роботи.** Ознайомлення студентів з основними станом досліджень параметрів іскрового розряду в повітрі при атмосферному тиску, технікою і методикою дослідження параметрів іскрового розряду атмосферного тиску з електродами на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$ .

**2. Необхідні прилади і пристрої.** Високовольтний генератор імпульсів, розрядна камера, система електродів, монохроматор МДР-2, фотопомножувач ФЭУ-106, підсилювач постійного струму У1-2, самописець КСП-4.

**3. Теоретичні відомості, необхідні для виконання лабораторної роботи.**

Розвиток мікро- і наноелектроніки вимагає матеріалів з наперед заданими властивостями. В останні роки показано перспективність методу іскрового розряду для синтезу нанорозмірних частинок металів, їх оксидів і карбідів [1]. Переваги електророзрядного методу синтезу наночастинок: можливість керування параметрами кінцевих продуктів шляхом варіації режимів розряду; достатньо висока продуктивність з можливістю варіювання масштабу процесу синтезу; нескладний процес підготовки вихідних матеріалів. Застосування даного методу дозволяє розширити асортимент отриманих матеріалів (металічні порошки, оксиди і карбіди металів, композиційні матеріали).

Цей метод дозволяє отримати наночастинки різних розмірів в діапазоні 5-100 нм. Розмір і концентрації наночастинок можна контролювати енергією і частотою слідування імпульсів іскрового розряду. Електричні параметри розряду в значній мірі визначають ерозію

електродів матеріалу [2, 3]. Імпульсний режим дає можливість з високою точністю керувати процесом розпилення металевих або композиційних електродів.

Незважаючи на перспективність електророзрядного методу в літературі можна знайти лише окремі роботи по дослідженню самого розряду. Тим не менше такі характеристики розряду як електронна температура, концентрація атомів і електронів важливі для оптимізації процесу синтезу і керування параметрами синтезованих частинок.

### 3.1. Розвиток дослідження іскрового розряду

Пробій газів при тисках від десятків до тисяч Тор під дією імпульсів високої напруги наносекундної тривалості досліджується уже протягом п'яти десятиліть, починаючи з піонерських робіт Ньюмена і Флетчера [4, 5]. У зв'язку з успіхами техніки високовольтних наносекундних імпульсів в 60-ті роки посилюється інтерес до наносекундних розрядів в газах. Незважаючи на швидке зростання числа експериментальних досліджень і технічних застосувань наносекундних газових розрядів, перехід до нового часового масштабу не спричинив за собою відповідного перегляду фундаментальних положень класичних моделей пробою, розроблених для умов, близьких до статичних, хоча ще в огляді [6] визначені якісно нові риси газових розрядів у наносекундному діапазоні часу. Моделі електричного пробою щільних газів, відрізняючись в чому один від других, іноді радикально, проте мають загальну принципову рису: вони є локальними в тому сенсі, що в даній точці простору-часу  $(\mathbf{r}, t)$  середньостатистичні величини, такі, як енергія електронів  $E$ , швидкість направленої руху  $v$ , коефіцієнт іонізації Таунсенда  $\alpha$ , визначаються локальним полем в тій же точці  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_p(\mathbf{r}, t)$ , де  $\mathbf{E}_0$  і  $\mathbf{E}_p = \mathbf{E}_{p+} + \mathbf{E}_{p-}$  – напруженість зовнішнього поля і поля просторових зарядів. До локальних відносяться модель лавинних генерацій Таунсенда за участю  $\gamma$ -процесів на катоді і різні модифікації

однолавиної стримерної моделі Міка, Леба, Ретера, яка залучається для опису пробою щільних газів на правій гілці кривої Пашена  $Pd \gg (Pd)_{\min}$  в тих випадках, коли просторові ( $z_{\text{кр}}$ ) і ( $t_{\text{кр}}$ ) часові масштаби розвитку лавини до критичних по Міку і Ретеру розмірів задовільняють співвідношенням

$$z_{\text{кр}} = \alpha^{-1} \ln N_e^{(\text{кр})} \leq d, \quad t_{\text{кр}} \leq \frac{d}{v_-} \quad 1$$

де  $N_e^{(\text{кр})}$  – число електронів в критичній лавині,  $d$  – міжелектродний відстань. У класичній стримерній моделі можна виділити три основні положення: 1) підсилення поля на фронтах електронних лавин і стримерів внаслідок їх поляризації ( $E_f = E_0 + E_{p\pm}$ ), 2) передіонізація газу фотонами з енергією  $\hbar\omega \approx \varepsilon_1$ , де  $\varepsilon_1$  - енергія іонізації, 3) в механізмі пробою визначальними є процеси іонізації в об'ємі газу, а емісія з катода несуттєва. У результаті посилення поля енергія електронів стає набагато більшою величини середньоквадратичної  $\varepsilon(E_0)$ , рівноважної напруженості зовнішнього поля  $E_0$ , завдяки чому інтенсифікуються процеси іонізації. Об'ємна фотоіонізація покликана пояснити високі швидкості розповсюдження стримерів і принципово необхідна для поширення катоднаправленого стримера. Експериментальні дослідження фотоіонізуючого випромінювання та його ідентифікація виконані, наприклад, в праці [7]. Дискусійним залишається питання про природу випромінювання, ініціюючого вторинні центри іонізації поза об'ємом первинної лавини. У сумішах газів існують вікна прозорості, і випромінювання одних компонентів іонізує інші. Найбільш чітко трактування отримала стримерний модель в працях Е.Д. Лозанського і О.Б. Фірсова, згідно з якими, вторинні лавини ініціюються в реакції асоціативної іонізації  $A + A^* \rightarrow A_2^+ + e^-$  з участю збуджених атомів  $A^*$ , які генеруються фотонами з  $\hbar\omega < \varepsilon_1$ . Проте в молекулярних газах енергія першого збудженого стану, здатного вступати в цю реакцію, мало відрізняється від  $\varepsilon_1$ , і з первинної лавини

випромінюється явно недостатньо фотонів. Альтернативною є фотоіонізація рекомбінаційним квантами з  $\hbar\omega > \epsilon_1$ , але останні сильно поглинаються в щільному газі, не виходячи з об'єму первинної лавини, і в стадії пробією не реєструються, можливо, внаслідок обмежень, накладених чутливістю вимірювальних приладів. Слід також відзначити спроби побудови безфотонного механізму поширення стримерів на основі плазмових коливань. Можна вважати, що різні модифікації стримерної моделі зараз є загальноприйнятими для опису пробією щільних газів при відносно невеликих перенапруженнях ( $\Delta \ll 1$ ), хоча в розрахунково-теоретичних дослідженнях доводиться обмежуватися лише перерахуванням можливих каналів випромінювання фотонів, здатних іонізувати газ.

При досить великих перенапруженнях закономірності пробією щільних газів і розвитку всього газорозрядного процесу відрізняються від закономірностей класичних форм розрядів. Невідповідність загальноприйнятим локальним моделям особливо проявляється при  $\Delta \gg 1$ . Дійсно, із зростанням  $\Delta$  масштаби  $z_{кр}$  і  $t_{кр}$  різко зменшуються, і при  $\Delta \gg 1$  енергія направлено руху електронів буде співрозмірно з повною кінетичною енергією.

### 3.2. Видимий контур лавини

Індивідуальна лавина є первинним і невід'ємним елементом будь-якого механізму пробією. Розглянемо лавину в однорідному зовнішньому полі  $E_0$  між плоскими електродами. Нехай вона починається від одного електрона, що вилетів з катода в момент  $t = 0$ . Вісь  $x$  направимо від цього місця катода в бік анода. Радіальну відстань від осі « $x$ » позначимо  $r$ .

Поряд з іонізацією, електрони збуджують молекули, які, як і іони, залишаються практично нерухомими. Просторовий розподіл збуджених частинок, які, висвітлюючись, можуть дати зображення лавини, подібно розподілу іонів.

$$n_+(x, r) = \frac{\alpha}{\pi[r_D(x)]^2} \exp\left\{\alpha x - \frac{r^2}{[r_D(x)]^2}\right\} \quad (2)$$

Дивлячись на цю формулу, можна подумати, що видимі контур лавини приблизно збігаються з характерним радіусом розподілу  $r_D(x)$ , тобто, що бічний контур лавини має форму параболи  $r = r_D(x) \sim \sqrt{x}$ , яка плавно переходить у коло в області електронної голівки лавини. Однак це не так. Яким би способом ми не фіксували на дослідах зображення лавини, межа його буде відповідати більш-менш визначеною абсолютною, а не відносною густини активних частинок (які, складаються з молекул та іонів). Ця величина загалом визначається чутливістю реєструючої апаратури. Оскільки її чутливість підбирається досить високою, то мінімальна густина, яка ще реєструється, набагато менша густини частинок по осі далеко від катода, де  $\alpha x \gg 1$ . Тому низькій густині частинок на видимому контурі лавини  $r_k(x)$  відповідає невелике значення показника експоненти (згідно формули 2), набагато менше  $\alpha x$ . Отже, контур відповідає наближеному зверненню показника в нуль і являється не параболічним  $r_D \sim \sqrt{x}$ , а клиноподібним:

$$r_k \approx r_D \sqrt{\alpha x} = \sqrt{8\epsilon\alpha / eE_0 x} \quad (3)$$

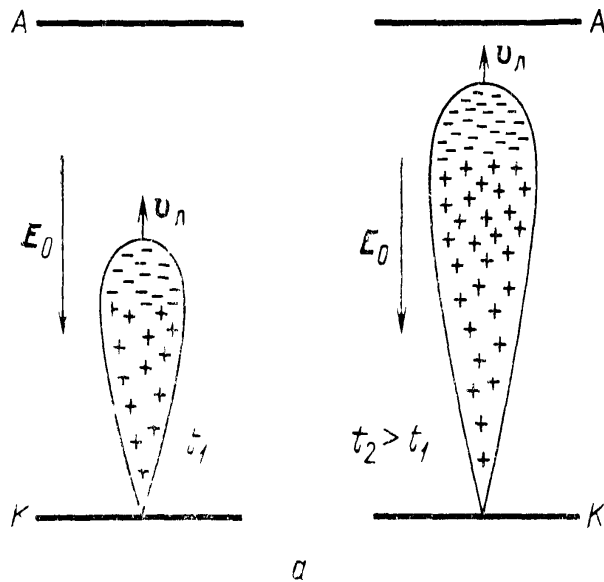
### 3.3. Елементарний струм в ланцюзі, що містить розрядний проміжок.

Обчислимо струм ланцюга  $i$ , коли між електродами, до яких прикладена напруга  $V$ , рухається один електрон. Це дозволить нам знайти струм, який створюється лавиною. Зовнішній ланцюг піддається електричному впливу електрона, навіть коли він знаходиться далеко від обох електродів.

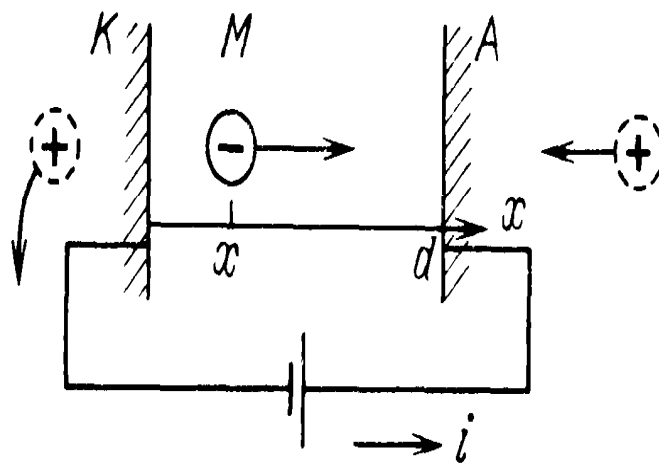
Метал електродів поляризується полем електрона, і на поверхнях з'являються індуковані заряди протилежного знаку (рис. 2). Цей ефект тим сильніший, чим ближче до поверхні знаходиться заряд. Тому, у міру просування

електрона від катода до анода, індукований позитивний заряд на поверхні анода зростає, а на катоді зменшується. Це неминуче супроводжується перетіканням заряду по провідниках.

Для знаходження індукованих зарядів слід скористатися відомою в електростатики теоремою Рамо-Шоклі (1938 р.)



**Рис.1.** Електронна лавина: схематичні обриси і розподіл зарядів у електронній лавині в два послідовних моменти часу  $t_1$  і  $t_2$ ; стрілками вказані напрямки зовнішнього поля  $E_0$  і  $v_d$  – швидкості руху голівки лавини.



**Рис.2.** Схема протікання струму в ланцюзі при проходженні заряду через газовий проміжок.

Заряд, індукований ізольованим зарядом  $q$  на поверхні провідника  $K$  дорівнює  $q_K = -q(\varphi_{MK}/\varphi_K)$ , де  $\varphi_{MK}$  – потенціал в точці  $M$  знаходження заряду  $q$ , який виникає, якщо до провідника прикладений потенціал, а інші провідники системи (в даному випадку  $A$ ) мають нульовим потенціал:  $\varphi_A=0$ . Аналогічно індукований заряд на електроді  $A$  є  $q_A = -q(\varphi_A/\varphi_A)$ , причому  $\varphi_K=0$ . У разі, зображеному на рис. 2,  $\varphi_{MK}/\varphi_K = (d-x)/d$ . Оскільки  $q = -e$ ,  $q_K = c(d-x)/d$ ,  $q_A = cx/d$ .

Звідси елементарний струм:

$$i = \dot{q}_A = -\dot{q}_K = e\dot{x}/d = ev/d \quad (4)$$

Той же результат можна отримати шляхом феноменологічного міркування. Електрон пройшовши шлях  $dx=vdt$ , отримує енергію  $eEvd$  від зовнішнього поля з напруженістю  $E=V/d$ . Цю роботу здійснює джерело живлення і вона становить  $ivdt$ , звідки  $i=ev/d$ . Вивід простий, але на відміну від попереднього не розкриває механізму ефекту.

У випадку електродів довільної форми і для неоднорідного поля

$$i(t) = -\dot{q}\varphi_{MA}/\varphi_A = -q\nabla\varphi_{MA}r/\varphi_A = qvE/V$$

де  $v(t)$ - швидкість заряду  $q$  в момент  $t$ ,  $E$ - поле в точці  $r$ , яку він проходить (зауважимо, що фактор  $E/V$  залежить тільки від геометрії, але не від напруженості поля).

### 3.4. Аноднаправлений стример

Якщо прикладена поле  $E_0$  таке, що умови

$$E' = eR^{-2}\exp[\alpha(E_0)x] \approx E_0 \quad (5)$$

$$\alpha(E_0)d \approx 18 - 20, n_e = e^{\alpha x} \sim 10^8 \quad (6)$$

задовольняються на відстані  $x$  від катода, меншому довжини проміжку  $d$ , лавина перероджується в стример на «півдорозі». Механізм його проростання в бік катода залишається тим же самим. При поширенні до анода характер процесу дещо відмінний від попереднього, так як електрони тут дрейфують в ту ж сторону, в яку рухається фронт плазмового стримера, а не назустріч йому, як при проростанні у катода. Під дією фотоіонізуючого випромінювання вторинні лавини зароджуються перед негативно зарядженою голівкою стримера, зверненої до аноду. Передні електрони голівки, що швидко рухаються в сильному сумарному полі  $E_0 + E'$ , входять в іонні сліди вторинних лавин і разом з ними утворюють плазму. У даному випадку, мабуть, можливий механізм поширення і без участі фотонів. Плазмовий фронт поширюється завдяки іонізації передніми електронами, розігнаними сильним полем, а позаду фронту в плазмі, де поле слабке, електрони не відриваються від іонів, тобто заряди утворюють квазінейтральності плазму. Це схоже на поширення хвилі іонізації.

### 3.5. Спектри і просторово-часова еволюція свічення газорозрядної плазми

Сильна неоднорідність газорозрядного процесу в просторі та часі, а також висока напруженість зовнішнього електричного поля  $E_0$  суттєво обмежують можливість діагностики параметрів газорозрядної плазми, насамперед, точність визначення температури і ступеня іонізації. У працях [8-10] виконано дослідження характеристик оптичного випромінювання об'ємних розрядів у повітрі при атмосферному тиску. У спектрах випромінювання прикатодної плазми виявлено континуум з характерним максимумом, а також смуги другої позитивної системи молекули  $N_2$ , спектральні лінії  $NI$ , лінія  $NI$  (656,285 нм) і лінії атомів матеріалу катода. У разі катода з нержавіючої сталі спостерігалися більше як 100 спектральних ліній  $FeII$  і



17 ліній **CrII**. Спектральні лінії іонів з більш високою кратністю іонізації не виявлені. У разі катода зі сплаву **W-Ni-Cu** зареєстровано тільки чотири спектральні лінії **WI**. Температура прикатодної плазми, оцінена з розподілу континууму за законом Віна, і складало  $T \approx 0,5-0,6$  еВ. Температура електронів прикатодної плазми, визначена методом Орнштейна:  $T \approx 1,8$  еВ. Концентрація електронів:  $n_e \approx 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> відповідала ступеню іонізації  $i \approx 10^{-2}$  і узгоджувалась з результатами [11]. Час встановлення рівноважного розподілу електронів  $\sim 1$  пс був набагато меншим характерних тривалостей імпульсів напруги та струму.

У дифузному світінні основного об'єму зареєстровано тільки смуги другої позитивної системи молекули **N<sub>2</sub>**, ті ж, що і в прикатодній області, де вони випромінюються ореолом, що оточує більш нагріте ядро плазми. Ступінь іонізації основного об'єму  $i < 10^{-5}$ .

Прикатодна плазма була відділена темним простором від області дифузного світіння в об'ємі. Тривалість останнього практично збігалась з тривалістю струму  $\Delta t_1$ . Прикатодна плазма протягом часу  $\Delta t_1$  розширювалась, інтенсивність її випромінювання зросла, потім на протязі часу  $\sim 1$  мкс реєструвалось випромінювання розпадаючої плазми. Середня швидкість розширення плазми за час  $\Delta t_1$ :  $\sim 2 \cdot 10^7$  см/с. Швидкість поширення дифузного світіння в об'ємі і слабкого світіння в прикатодній області, що передувала формуванню яскравої плазми, дуже велика: оцінена з фотохронограмми нижня її межа  $= 2 \cdot 10^7$  см/с відповідала виконаній вище оцінці  $v_t$ . Мабуть, швидкість поширення об'ємного світіння істотно перевершує  $d/\tau_1 \approx 1,5$  см/0,5 нс  $= 3 \cdot 10^7$  см/с, так як світіння виникає одночасно з появою струму провідності. Настільки висока швидкість поширення іонізаційних фронтів вимагає спеціального пояснення.

Згідно фотохронограмми в перші **0,5 нс** почорніння **S**, викликане випромінюванням прикатодної області та

випромінюванням об'ємного світіння співпадали. За той же час струм  $\tau_1 < 1,5$  нс наростав до максимального значення. Як зазначалося вище, протягом цього часу прикатодна область випромінювала тільки смуги  $N_2$  і спектральні лінії  $NI$ . Незабаром після досягнення струмом максимального значення з'являлись спектральні лінії металу і інтенсивний континуум, а випромінювання прикатодної плазми різко посилювалось. (Чому?)

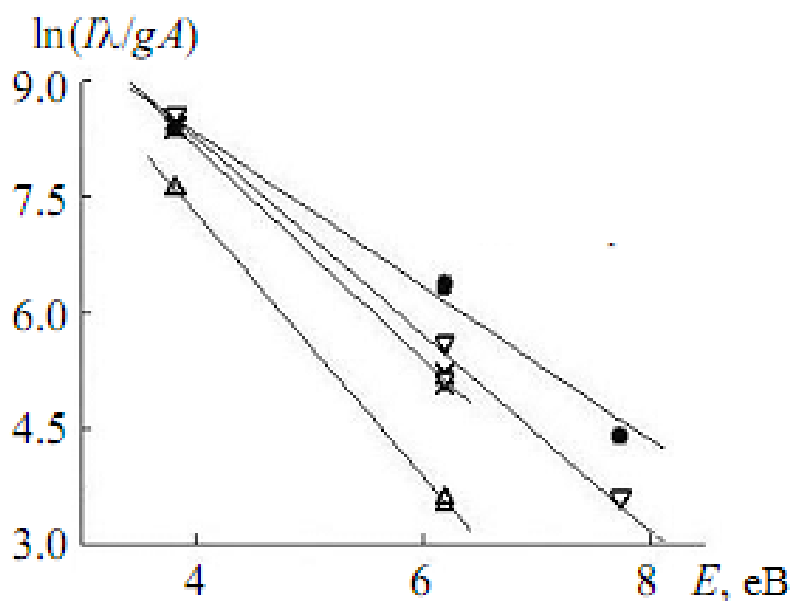
Можна допустити, що за час, менший у прикатодній області розвивається стример, відділений темним простором від решти обсягу. Оскільки товщина стримера набагато менше поперечного розміру решти випромінюючої області розрядного проміжку, то однакове почорніння означає, що енергія, яка випромінюється одиницею поверхні стримера, більша ніж – одиницею поверхні об'єму, що заповнений дифузним світінням.

### 3.6. Основні параметри плазми іскрового розряду

Основними параметрами будь-якої плазми є електронна температура та концентрація електронів. Ці параметри дають багато інформації про енергетичний розподіл частинок у плазмі, зокрема вони безпосередньо впливають на розмір синтезованих наночастинок із плазми іскрового розряду в повітрі. В [12] визначено основні параметри плазми з припущенням, що у плазмі виконується умова локальної термодинамічної рівноваги. У таких умовах розподіл частинок по станам можна описати розподілом Больцмана.

Отримані значення температури електронів у плазмі при різних режимах розряду приведені на рис. 3. Як видно з рисунку температура електронів електророзрядної плазми в рідині (вода, етанол) більша ніж в повітрі, хоча не значно.

Слід зазначити що електронна температура, яка визначена із співвідношення інтенсивностей атомної **Cu I** 515,3 нм і **Cu II** 508,8 нм іонної спектральних ліній, як і очікували, виявився вищою (0,98 і 1,6 еВ для режимів дуги і іскри). Цей факт можна пояснити неоднорідністю області



**Рис. 3.** Розподіл Больцмана і температура електронів для різних режимів розряду [12].

плазми, що випромінює, більш гарячою зоною в центрі плазмового об'єму.

Електронна густина електророзрядної плазми визначалася виходячи із контурів реєстрованих спектральних ліній атомів водню і міді **Cu I 515,3 нм**, **Cu I 521,8 нм** в припущенні домінуючого внеску штарківського уширення. В умовах експериментів вплив цих типів взаємодій на уширення спектральних ліній значно менший і його можна віднести до похибки вимірювання ширини спектральних ліній.

#### **4.Завдання до лабораторної роботи.**

- 4.1. Отримати спектр випромінювання плазми іскрового розряду на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**.
- 4.2. Провести ототожнення отриманого спектру.
- 4.3. Визначити електронну температуру плазми іскрового розряду.
- 4.4. Оцінити нижню межу концентрації електронів у плазмі іскрового розряду.

## 5.Методика і техніка досліджень.

У цій частині приведена експериментальна установка для дослідження емісійних характеристик іскрового наносекундного розряду. Описана методика визначення електронної температури плазми.

### 5.1. Експериментальна установка.

Експерименти проводились з використанням імпульсно-періодичного високовольтного блоку живлення. Формування імпульсів відбувається наступним чином. Конденсатор з ємністю 6,6 нФ від джерела постійної напруги заряджається до напруги 10 кВ, після чого відбувається його розряд через імпульсний тиратрон і первинну обмотку підвищуючого імпульсного трансформатора. До вторинної обмотки трансформатора через високовольтний кабель підключався один з композиційних електродів. Використання трансформатора дозволяло отримати імпульсну напругу величиною 30-35 кВ. Тривалість імпульсів напруги і струму складала 10 нс, а частота їх повторення могла змінюватися в межах 10-100 Гц. Наступний важливий елемент експериментальної установки це розрядна камера з двома кварцовими вікнами. Система електродів встановлювалась на діелектричному фланці (вініпласт). У якості електродів використовували полікристал  $\text{CuInSe}_2$ . Тиск повітря у камері складав 1 атм. Аналіз випромінювання здійснювався за допомогою монохроматора **МДР-2** з дифракційною решіткою (1200 штр/мм) в спектральній області 210-600 нм.

Усереднені за часом спектри випромінювання реєструвалися з використанням фотоелектронного помножувача **ФЭУ-106**, підсилювача постійного струму і самописця **КСП-4**. Систему **ФЭУ-106** і **МДР-2** калібрували за випромінюванням дейтерієвої та вольфрамової ламп. Це дозволило виміряти відносні інтенсивності спектральних ліній випромінювання ( $I/k_\lambda$ , де  $k_\lambda$  – відносна спектральна

чутливість системи реєстрації). Ототоження спектрів здійснювалось з використанням довідників [13-15].

## 5.2. Методика визначення електронної температури плазми іскрового розряду

Основною вимогою використання методики визначення електронної температури плазми згідно розподілу Больцмана є локальна термодинамічна рівновага.

В умовах локальної термодинамічної рівноваги [16] має місце наступне співвідношення між заселеністю рівня та інтенсивністю спектральної лінії при переході  $m \rightarrow i$ , що передбачає однаковий вплив зовнішніх факторів на заселеності рівнів, які підлягають розподілу Больцмана:

$$N_m = \sum_i I_{mi}/A_{mi}h\nu_{mi} \quad (1)$$

Із згаданого вище розподілу Больцмана випливає співвідношення:

$$kT_e = (E_m - E_n)/\ln(N_n g_m / N_m g_n) \quad (2)$$

Інтенсивність спектральних ліній, для яких імовірності спонтанного розпаду верхніх рівнів переважають імовірності їх розпаду за рахунок дезбудження атомів чи іонів визначають швидкість заселення цих рівнів із континууму. Тобто, швидкість рекомбінаційного потоку, має рекомбінаційну природу. Часовий хід інтенсивності рекомбінаційного випромінювання іона з зарядом  $Z$  задається швидкістю рекомбінації іонів з зарядом  $Z+1$ .

Для використання формулу (1) зручно подати у вигляді [16]:

$$kT_e = \frac{E_2 - E_1}{\ln\left(\frac{I_1 A_2 g_2 \lambda_1}{I_2 A_1 g_1 \lambda_2}\right)}, \quad (3)$$

де  $E$  – енергія верхнього рівня,  $I$  – інтенсивність випромінювання,  $A$  – імовірність переходу,  $g$  – статистична вага рівня,  $\lambda$  - довжина хвилі.

Значення концентрації електронів, що відповідає умовам наявності рівноважного стану в плазмі (> 10%) найбільш просто оцінити по формулі [17]:

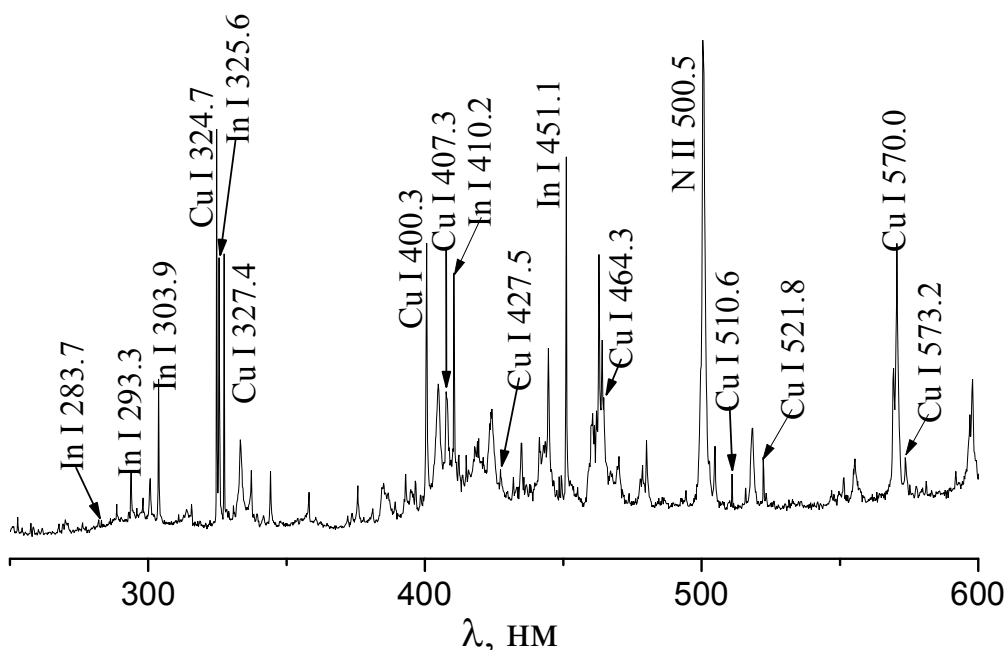
$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} (E_2 - E_1)^3 T_e^{-1/2}, \quad (4)$$

де  $E_2 - E_1$  – енергетичний проміжок для найкоротшої довжини хвилі на основі яких визначається  $T_e$ .

## 6. Результати досліджень (приклад).

### 6.1. Емісійні характеристики плазми іскрового розряду на основі сполуки $\text{CuInSe}_2$ .

Усереднений за часом спектр випромінювання плазми іскрового розряду з електродами на основі діселеніда міді представлено на рисунку 4.



**Рис. 4** Емісійний спектр плазми іскрового розряду з електродами на основі сполуки  $\text{CuInSe}_2$

Спектр включав наступні спектральні лінії атома міді і індію: 324.7; 327.4; 400.3; 407.3; 464.3; 510.6; 521.8; 570.0;

573.2 nm Cu I і 283.7; 293.3; 303.9; 325.6; 410.2; 451.1 nm In I. Спектральні лінії атомів селену не спостерігали.

### 6.1. Параметри плазми іскрового розряду на основі сполуки $\text{CuInSe}_2$ .

Для визначення параметрів плазми іскрового розряду з ототоженого спектру вибрані додатні спектральні лінії атомів міді і індію, що приведено в наступних таблицях. Таблиці включають довжину хвилі ( $\lambda$ ), інтенсивність ( $I$ ), імовірність переходу ( $A$ ), енергію верхнього рівня ( $E_{\text{верх}}$ ) і терм верхнього рівня відповідної спектральної лінії.

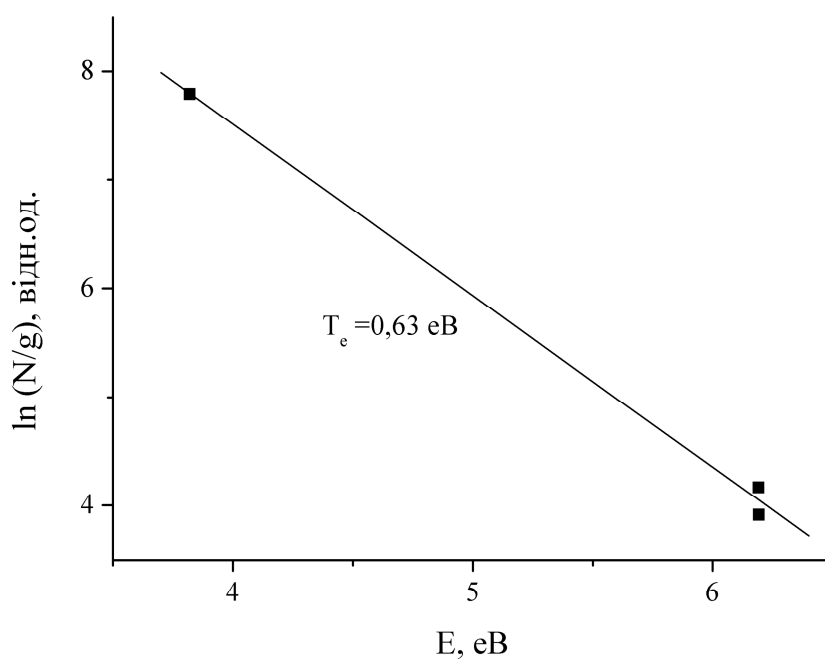
Таблиця 1 Дані для побудови залежності логарифму заселеності збуджених частинок атома міді від їх енергії верхнього рівня

$\lambda$ , нм	$I/k_{\lambda}$ , в.о.	$A$ , $10^8 \text{ c}^{-1}$	g	Терм <sub>верх</sub>	$E_{\text{верх}}$ , еВ
324,7	1,82214	1,37	4	4p 2P <sub>1,5</sub>	3,82
327,4	1,29311	1,36	2	4p 2P <sub>0,5</sub>	3,79
510,5	0,3597	0,019	4	4p 2P <sub>1,5</sub>	3,82
515,3	0,30015	0,6	4	4d 2D <sub>1,5</sub>	6,191
521,8	0,43192	0,75	6	4d 2D <sub>2,5</sub>	6,192

У таблиці 1 резонансні спектральні лінії міді 324,7 і 327,4 додатні для самопоглинання, яке зменшуватиме їх інтенсивність, що відобразатиметься на розподілі Больцмана. Визначення усередненої електронної температури здійснено на основі трьох спектральних ліній атома міді 510; 515; 521. Розподіл заселеності збуджених станів атома міді показано на рис. 5. Отримане значення складає 0,63 еВ або 7310 К. При визначенні усередненої електронної температури не враховано самопоглинання цих спектральних ліній або поглинання металу. Визначене значення усередненої електронної температури носить оціночний характер.

Таблиця 2 Дані для побудови залежності логарифму заселеності збуджених частинок атома міді від їх енергії верхнього рівня

$\lambda$ , нм	I, відн. од.	A, $10^8$ с <sup>-1</sup>	g	Терм <sub>н</sub>	E <sub>н</sub> , еВ	Терм <sub>в</sub>	E <sub>в</sub> , еВ
410,2	1,21	0,5	2	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	0	6s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	3,022
451,1	1,7	0,89	2	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	0,27	6s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	3,022
303,9	0,76	1,11	4	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	0,00	5d <sup>2</sup> D <sub>1/2</sub>	4,078
293,3	0,37	0,23	2	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	0,27	7s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	4,5
325,6	1,28	1,3	6	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub>	0,27	5d <sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	4,081

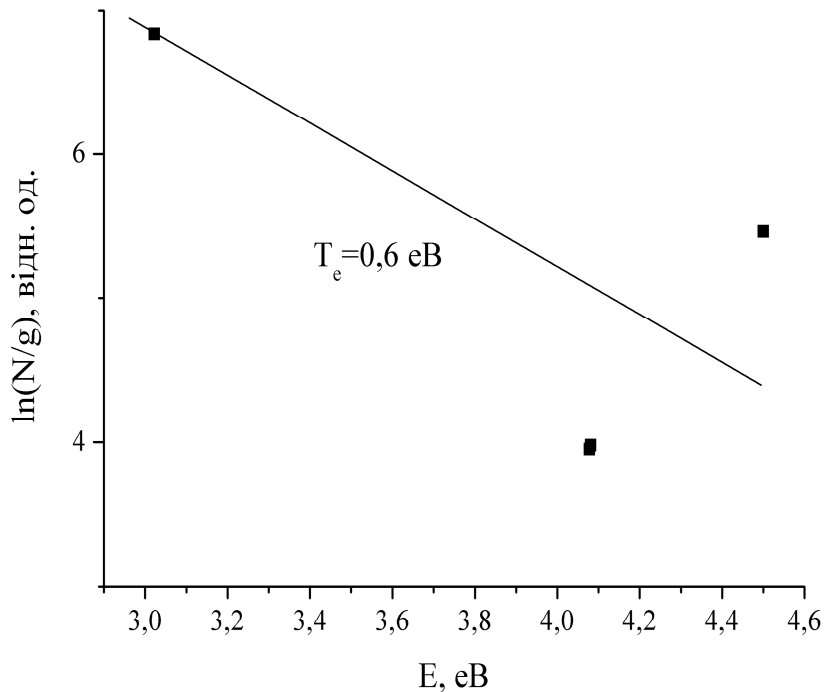


**Рис. 5** Розподіл Больцмана і температура електронів на основі спектральних ліній атома міді для плазми іскрового розряду з електродами на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**

Визначення електронної температури здійснено на основі наступних спектральних ліній атома індію: 410,2;



451,1; 303,9; 293,3; 325,6. Розподіл заселеності збуджених станів індію показано на рис. 6. Отримане значення складає 0,6 еВ або 6962 К.



**Рис. 6** Розподіл Больцмана і температура електронів на основі спектральних ліній індію для плазми іскрового розряду з електродами **CuInSe<sub>2</sub>**

Згідно формули (4) оцінена нижня межа концентрації електронів для атомів міді складає  $1,96 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а для атомів індію  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

## 7. Порядок виконання роботи

1. Згідно схеми, яка представлена на **рис.7.** (див. лаб. роб. №1, стр. 21), перевірити чи всі прилади підключені до електромережі. Перевірити заземлення всіх приладів.
2. Відюстувати монохроматор і розрядну камеру з використанням гелій-неонового лазера.
3. Ввімкнути тумблер «**СЕТЬ**» високовольтного імпульсного блоку живлення (**ВІБЖ**) і прогрівати його на протязі 30 хв.

4. Ввімкнути блок живлення фотоелектронного помножувача «ФЭУ-106» і прогрівати його на протязі 60 хв.
5. Ввімкнути тумблер «СЕТЬ» на підсилювачі постійного струму У1-2 і прогрівати на протязі 60 хв.
6. Ввімкнути тумблер «Високе» на високовольтному імпульсному блоці живлення (ВІБЖ).
7. Подати напругу на «ФЭУ-106» приблизно 1200 В.
8. Виставити нуль на підсилювачі постійного струму У1-2.
9. Ввімкнути самописець КСП-4.
10. Виставити на високовольтному імпульсному блоці живлення напругу  $0,85 U_{\text{макс}}$ .
11. Ввімкнути тумблер «Частота» на 25 Гц і перевірити стабільність розряду.
12. Отриманий спектр, розшифрувати і зробити ототожнення найбільш інтенсивних спектральних ліній.

## 8. Контрольні запитання

1. Дайте визначення електронної температури плазми?
2. Що Ви розумієте під терміном «концентрація електронів» плазми?
3. Яку інформацію несуть параметри плазми?
4. За який час відбувається встановлення рівноважного розподілу електронів у плазмі іскрового розряду?
5. Що Ви розумієте під терміном «заселеність енергетичного рівня»?
6. Яка формула описує заселеність рівня?
7. Що описує розподіл Больцмана?
8. Що таке локальна термодинамічна рівновага у плазмі і при яких умовах вона виконується?
9. Яким чином можна визначити електронну температуру плазми?
10. Яким чином визначається концентрація електронів у плазмі?

## 9. Перелік літератури

1. N. S. Tabrizi, Q. Xu, N. M. van der Pers, U. Lafont, A. Schmidt-Ott, J. Synthesis of mixed metallic nanoparticles by spark discharge // Nanopart. Res., 2009, V.11, P. 1209-1218.
2. V.S. Burakov, A.V. Butsen, V. Bruser, F. Harnisch, P.Y. Misakov, E.A. Nevar, M. Rosenbaum, N.A. Savastenko, N.V. Tarasenko,

- Synthesis of tungsten carbide nanopowder via submerged discharge method // *J. Nanopart. Res.*, 2008, V. 10, P. 881-886.
3. N. Parkansky, G. Frenkel, B. Alterkop, I. Beilis, R.L. Boxman, Z. Barkay, Yu. Rosenberg, Ni-C powder synthesis by a submerged pulsed arc in breakdown mode // *J. Alloy. Compounds*, 464, P. 483 (2008).
  4. Neumen M. Short time log of spark discharge // *Phys. Rev.* 1937. Vol. 52. P. 952.
  5. Fletcher R.V. Impulse breakdown in the  $10^{-9}$  sec. Range of air at atmospheric pressure // *Phys. Rev.* 1949. Vol. 76. P. 1501.
  6. Месяц Г.А., Бычков Ю.И., Кремнев В.В. Импульсный наносекундной разряд в газе // *УФН.* 1972. Т. 107. С. 201.
  7. Penney G.W. and Hummert G.T. Photoionization measurement in Air, Oxygen, and Nitrogen // *J. Appl. Phys.* Vol. 41. P. 572.
  8. Бабич Л.П., Березин И.А., Лойко Т.В., Тарасов М.Д. // *Изв. Вузов СССР. Сер. «Радиофизика»*, 1982. Т. 25. С. 1131.
  9. Бабич Л.П., Лойко Т.В., Тарасова Л.В. // *Тезисы докладов 2-го симпозиума по сильноточной электронике*, Томск, 1975. С. 69.
  10. Бабич Л.П., Березин И.А., Лойко Т.В., Тарасов М.Д., Тарасова Л.В., Чикина Р.С. // *ЖТФ*, 1977. Т. 47. С. 195.
  11. Бычков Ю.И., Королев Ю.Д., Гаврилюк П.Л. // *ЖТФ*, 1972. Т. 42. С. 1674.
  12. Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В. Спектроскопическая диагностика плазмы электрического разряда в жидкости // *Журнал прикладной спектроскопии.* 2009. Т.76, №6, С.907-914.
  13. Smith P.L., Heise C., Esmond J.R., and R.L. Kurucz Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz (Smithsonian astrophysical observatory, Cambridge, 1995); <http://cfa-www.harvard.edu/amp>.
  14. J.E.Sansonetti, W.C.Martin Handbook of basic atomic spectroscopic data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, P. 1559 (2005).
  15. NIST 2011 National Institute of Standard and Technologies <http://www.nist.gov>.
  16. *Методы исследования плазмы* / Под ред. В. Лохте-Хольтгрёвена. Москва: Мир, 1971. 552 с.ю
  17. Kenneth J. Grant, Georg L. Paul. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas. // *Applied Spectroscopy.* - 1990. -V. 44, № 8.-P. 1349-1354.

### Лабораторна робота - 3.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК І ПАРАМЕТРІВ ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ НА ОСНОВІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ СПОЛУК $\text{CuInSe}_2$ і $\text{CuSbSe}_2$

**1. Мета роботи.** Ознайомити студентів з станом дослідження і застосування лазерної плазми на основі полікристалічних сполук  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuSbSe}_2$ , методикою і технікою дослідження характеристик та параметрів лазерної плазми, а також емісійними і часовими характеристиками та параметрами лазерної плазми на основі сполук  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuSbSe}_2$ .

**2. Необхідні прилади і пристрої.** Неодимовий лазер ЛТИПЧ, вакуумна камера, монохроматор МДР-2, фотоелектронний помножувач ФЭУ-106, ФЭУ-ФОТОН, ЭЛУ-14ФС, самописець КСП-4, осциллограф С1-99 і БЛОР-04.

### **3. Теоретичні відомості, необхідні для виконання лабораторної роботи.**

Різноманітність відомих на даний час типів лазерів та можливість регулювання їх параметрів випромінювання в широких межах з потужністю до  $10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup>, тривалістю генерації від  $10^{-15}$ с до неперервного режиму, фокусуванням випромінювання в пляму з діаметром порядку довжини хвилі, робить оптичні квантові генератори одним з найточніших та найбільш універсальних інструментів для обробки і аналізу матеріалів [1-4]. Дію лазерного випромінювання використовують при зварюванні, різанні, легуванні, модифікації структури, термообробці, стимулюванні хімічних реакцій, для очистки поверхні, при спектральному аналізі матеріалів, для створення активних середовищ короткохвильових лазерів та напорошення

тонких плівок, а також при синтезу нанопорошків, фуллеренів, нанотрубок і кластерів.

Характер впливу випромінювання на речовину, параметри, структуру та розмір утвореної плазми сильно залежить від фізико-хімічних властивостей матеріалу і стану його поверхні, а також характеристик лазера, що визначає параметри одержуваної з плазми тонкої плівки. Важливим напрямом досліджень впливу випромінювання потужного лазера на тверде тіло є виявлення особливостей його руйнування, встановлення впливу специфіки руйнування мішені на вміст іонізованих і збуджених атомів в лазерній плазмі. Такі дані можуть бути отримані шляхом дослідження спектральних і часових характеристик лазерного факела на основі полікристалу **CuInSe<sub>2</sub>**, який використовується при виготовленні робочих елементів сонячних батарей. Базові параметри лазерної плазми: температура та концентрація електронів, швидкість руху частинок, часи рекомбінації іонів дають уявлення про енергобаланс плазми на основі полікристалу **CuInSe<sub>2</sub>**. Це дає можливість судити про її основні фізичні властивості і закономірності перебігу фізичних процесів у ній, що є важливим для оптимізації процесу виготовлення робочих елементів сонячних батарей.

### **3.1. Особливості фотоелектричних і оптичних властивостей плівок **CuInSe<sub>2</sub>**, які утворюються при випаровуванні даної сполуки та фотоелектричні властивості кристалу p - **CuInSe<sub>2</sub>****

**CuInSe<sub>2</sub>** - один з найбільш широко використовуваних матеріалів у виробництві високопродуктивних сонячних елементів [5, 6]. У 2005 році для сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** була досягнута ефективність 19,3% [7]. Щоб виготовити світлочутливі плівки на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** використовується складна технологія. Тому на даний час є актуальним завдання розвитку більш дешевих, простіших

методів у виробництві світлочутливих тонких шарів на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**.

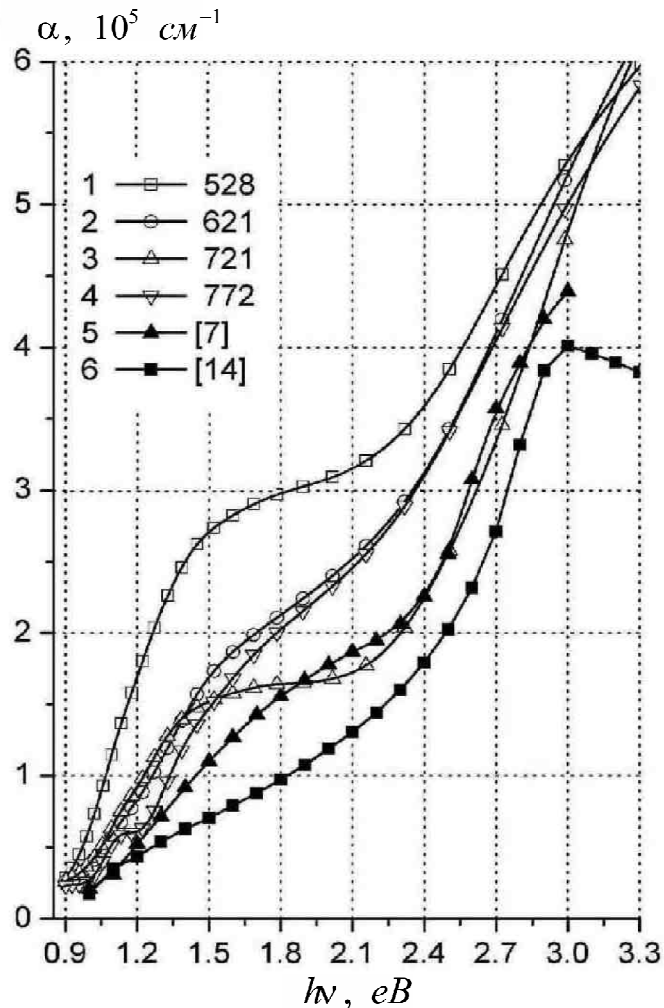
Одним з перспективних методів в формуванні тонких світлочутливих плівок на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** є метод лазерного напилення [8-11]. Властивості тонких плівок, отриманих цим методом, залежать як від умов розпилення вихідного матеріалу, параметрів лазерного випромінювання, так і від температури підкладки. В праці [12] показано, що покращення радіаційної стійкості плівок при смузї поглинання 0,8-3,5 еВ можливо при використанні сполуки **CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>** чи **CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>**.

Одержані тонкі плівки на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** мали хорошу адгезію до підкладки. Дослідження структури тонких плівок при різних температурах підкладки показали, що при температурі  $T=528-571$  К вони складаються з великих (~100 нм) овальних кристалів. Із збільшенням температури підкладки поверхня і висота кристалів зменшувалась в три рази. Зміни у формі і розмірі кристалів можуть свідчити про зміну як структури, так і складу тонких плівок **CuInSe<sub>2</sub>** при зміні температури. При цьому, на поверхні тонкої плівки формувались овальні конусоподібні кристали. Зростання фотоелектрорушійної сили при збільшенні температури підкладок від 720 до 770 К досягало трьох порядків [7].

Дослідження спектрів випромінювання лазерної плазми здійснювалося наступним чином. Освітлення вхідної щілини спектрофотометра відбувалось через систему з двох кварцових лінз, модулятора (частота модуляції 80 Гц) і оптичного фільтру. Для синхронного виявлення сигнал проходив із світлодіода і фотодіода, який розміщений в модуляторі. Сигнал попадав через нановольтметр і інтерфейсу до комп'ютера.

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $a(h\nu)$  при різній температурі наведені на рис.1. (криві 1-4). Там же (криві 5,6) для порівняння приведені залежності  $a(h\nu)$  при температурах 273 К і 1673 К [7, 8, 13].

Далі приведемо фотоелектричні властивості кристалу **p - CuInSe<sub>2</sub>**. Напівпровідники типу **CuInSe<sub>2</sub>** належать до групи потрійних сполук із структурою халькопіриту. Обширне їх дослідження пов'язано з можливістю створення ефективних сонячних елементів. Ефективність цих елементів залежить в першу чергу від відповідності спектральних областей випромінювання і фоточутливості.

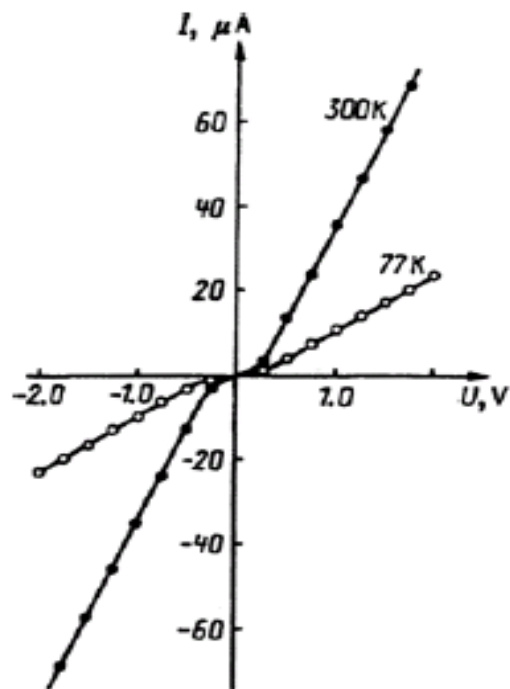


**Рис. 1.** Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha(h\nu)$  при різних температурах

Гомогенні кристали були утворені кристалізацією стехіометричного складу розплаву у ампулі [14]. Склад кристалів був визначений за допомогою хімічного аналізу, який показав, що їх компоненти зв'язані співвідношенням: 1:1:2. Параметри елементів обчислені методом

найменших квадратів:  $\alpha=5,782\pm0,002$  А,  $c=11,62\pm0,01$  А, які узгоджуються з даними праці [5]. Вирощені кристали мали провідність р - типу, концентрацію носіїв заряду  $(3-5)\cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> і рухливість 30-40 см<sup>2</sup>/В с.

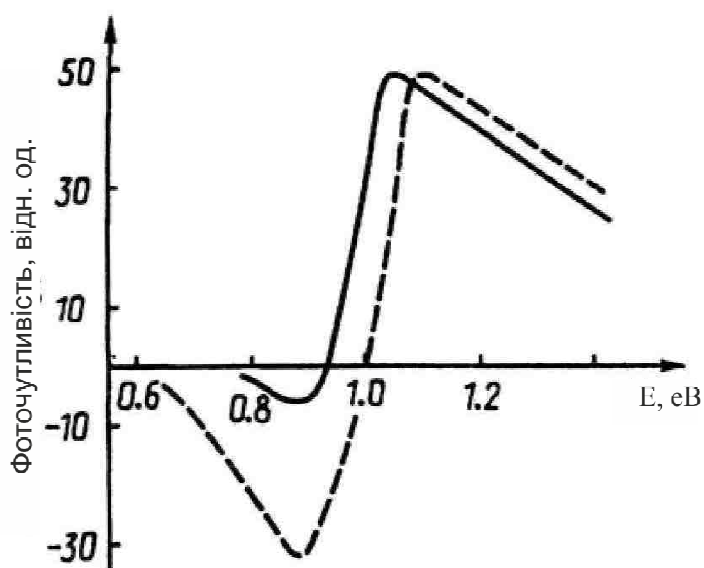
Щоб отримати електричний контакт, використовували суміш, яка складалася з нікелю і органічної компоненти (смоли). Отриманий зразок нагрівався при температурі 400 К на протязі 30-ти хвилин. Речовини мали хорошу адгезію, як при кімнатній температурі, так і при температурі рідкого азоту. Дослідження вольт- амперних характеристик (рис. 2 ) показало, що контакти при напругах менших від 0,1 В не є омичними [14].



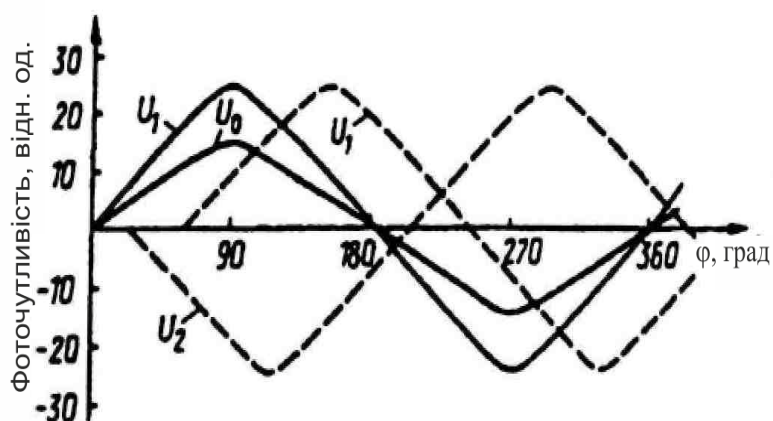
**Рис. 2.** Вольт-амперна характеристика **CuInSe<sub>2</sub>** при різних температурах

Залежність фоточутливості від енергії падаючого випромінювання для досліджених кристалів, складалася з двох максимумів, які відрізнялися по знаку і величині. Максимум при енергії випромінювання  $E_1=0,88$  еВ не залежить від температури і є наслідком оптичної групи





**Рис.°3.**°Спектральний розподіл фоточутливості сполуки  $\text{CuInSe}_2$  при температурі 300 К (суцільна крива) і 77 К (пунктирна крива) [14].



**Рис.°4.**°Фазове переміщення для внутрішніх ( $U_1$ ) і ( $U_2$ ) зовнішніх областей оптичної абсорбції,  $U_0$  - збуджене випромінювання при температурі 300 К (суцільна крива) і 77 К (пунктирна крива).

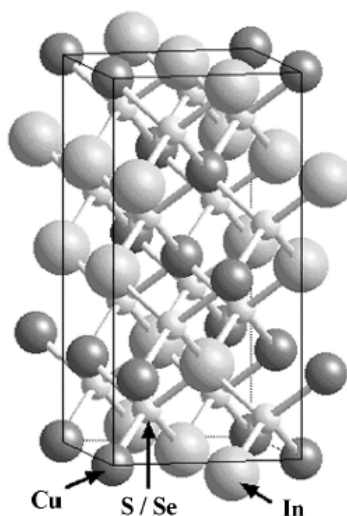
"валентні рівні - донорні рівні". Із зменшенням температури, висота максимумів збільшувалась. Другий максимум мав максимальне значення при енергії  $E_2=1,03\text{eV}$ . Рівень енергії і значення температури визначав зв'язок з оптичними переходами. Причина полярності різних груп залежала від видів носіїв (електрони або дірки) в кожному регіоні фоточутливості. Фоточутливість визначалася при модуляційній частоті випромінювання  $F=170\text{ Гц}$ .

На рис. 4 [14] показано періодичні зміщення, які визначають зовнішню і внутрішню область оптичної абсорбції. Періоди зовнішньої і внутрішньої областей значно відрізнялись. Період змін в зовнішній області: відноситься до дірок, які сформувалися на електронному переході від валентної групи до донора з енергією  $E=225\text{ меВ}$ . З іншого боку, період зміщення стає відносно невеликим при збудженні, що вказує на коротку тривалість життя фотоносіїв. Це явище може пояснити зовнішній ефект, тобто дірки на поверхні мають коротшу тривалість життя, ніж в кристалічному об'ємі завдяки високій рекомбінації на поверхні. Проте це не пояснює більший рівень інтенсивності при вищих енергіях. Найвірогідніше пояснення для цього явища, - це переважання електронного компоненту потоку в внутрішній області, який має коротку тривалість життя  $p$ -типу в напівпровідниках. Це явище спостерігалось у вивченні фотопровідності в кристалах  $\text{CuGaSe}_2$ .

В зв'язку з цим, перехід періоду переміщення від зовнішньої до внутрішньої області абсорбції може бути інтерпретований як перехід від монополярної (дірки) фотопровідності в зовнішній області до біполярної у внутрішній області. Тривалість життя фотоносіїв була  $\tau=15\times 10^{-6}\text{ с}$  при  $T=77\text{ К}$ .

### **3.2. Фізико-хімічні властивості халькопіритів $\text{CuInS}(\text{Se})_2$ і тонких плівок на їх основі**

Сполуки  $\text{CuInS}_2$  і  $\text{CuInSe}_2$  кристалізуються в решітці алмазу з гранецентрованою елементарною коміркою, яка відповідає тетрагональній сингонії (рис. 5).



**Рис. 5.** Елементарна комірка халькопіриту ( $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ): 1- **Cu**, 2 - **In**, 3 – **Se, S** [15].

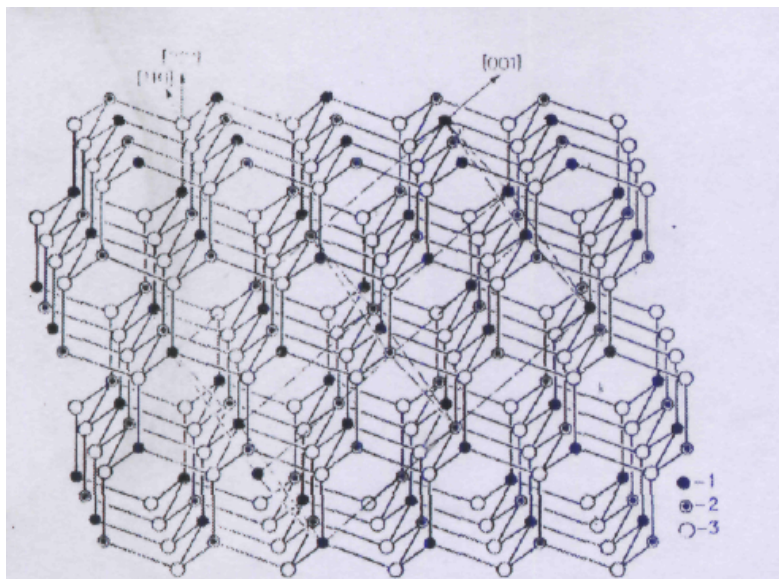
Параметри структури цих трикомпонентних сполук міді приведені у таблиці 1. Кристалічну ґратку халькопіриту можна розглядати, як ускладнений варіант ґратки сфалериту (цинкової "обманки"), в якій пройшла упорядкована заміна металу, який має валентність  $z$ , атомами двох металів, валентність яких в середньому також рівна  $z$ . Подібна заміна

Таблиця 1.

Структурні і фізичні властивості сполук  $\text{CuInS}(\text{Se})_2$  [16]

Параметр	$\text{CuInS}_2$	$\text{CuInSe}_2$
a, нм	0,5523	0,5784
c, нм	1,1118	1,1614
c/a	2,013	2,008
U,	0,214	0,224
$T_{\text{пл}}$ , °C	>1050	986

приводить до дворазового збільшення розмірів елементарної комірки, що чітко видно на проекції площини  $\{110\}$  кристалічної ґратки, показаної на рис.6 [17].

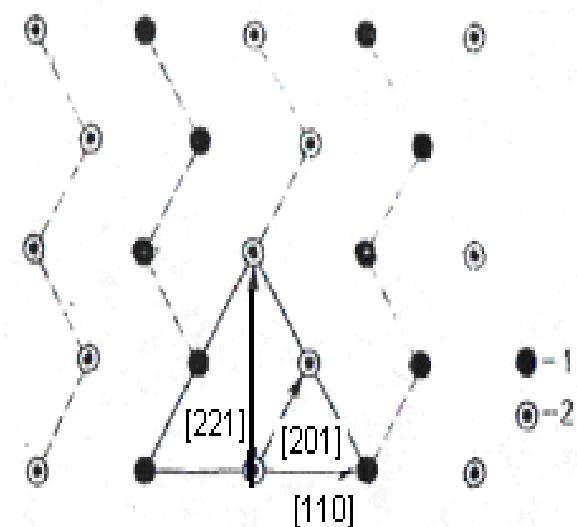


**Рис. 6.** Розміщення площин  $\{110\}$  кристалічної решітки халькопіриту  $\alpha$  (штрихованими лініями виділена елементарна комірка): 1 - **Cu**, 2 - **In**, 3 - **Se** [16, 17].

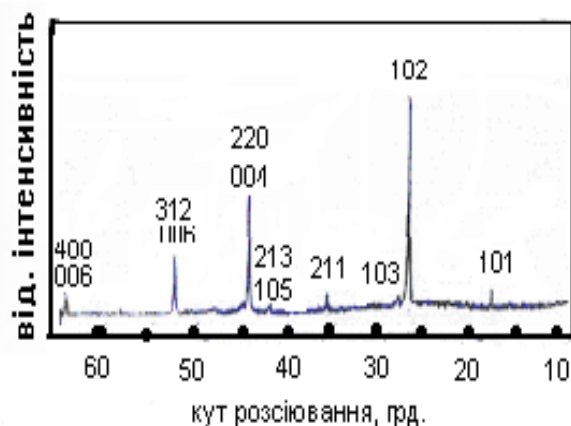
Кожен атом селену (або сірки) знаходиться в центрі тетраедра, у вершинах якого розміщені два атоми міді і два атоми індію. В свою чергу, кожний атом металу оточений тетраедром, утворений атомами **Se** або **S**. Як правило, ріст плівок проходить у напрямку  $\langle 221 \rangle$ , перпендикулярному до площини  $\{112\}$ , які не еквівалентні, так як являють собою сімейство площин  $(112)$ , які чергуються між собою, одна з яких містить виключно атоми металів (**Cu** і **In**), а друга **Se** або **S**. Атоми розміщені в цих площинах, як показано на рис.7. Кристалічна структура трикомпонентної сполуки міді досліджувалась методом дифракції рентгенівських променів і електронів, які пройшли через кристал, або відбилися від його поверхні [16].

На рис. 8 приведені дані з дифракції рентгенівських променів при вивченні порошкоподібної сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**. Казмерські та інші [18] опублікували результати виконані цим методом дослідження трикомпонентної сполуки міді (виготовлених у вигляді порошку і плівок), які знаходились у

різних умовах. Ці автори, які досліджували дифракцію електронів в відбитому пучку, підтвердили, що переважаюча орієнтація зв'язана з площинами  $\{112\}$ . Типові дифракційні картини, які були одержані при розсіюванні електронів на тонких полікристалічних плівках  $\text{CuInSe}_2$  показані на рис.9.



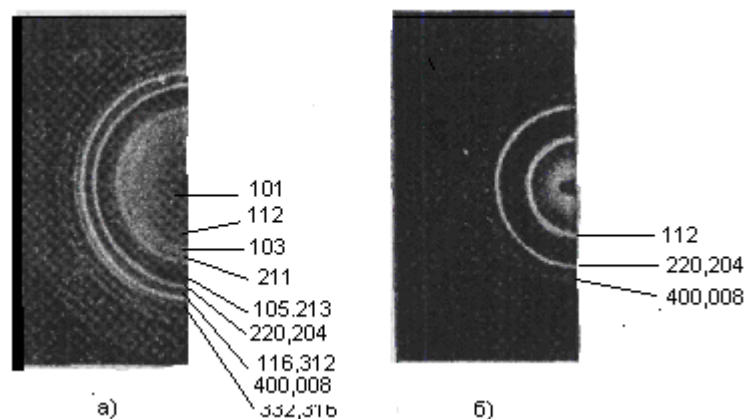
**Рис.7.** Розміщення атомів металів в сполуці  $\text{CuInSe}_2$  халькопіриту 1-Cu, 2-In. [19].



**Рис.8.** Дифракційна рентгенограма тонкої площини (112) кристалічної ґратки плівки [20].

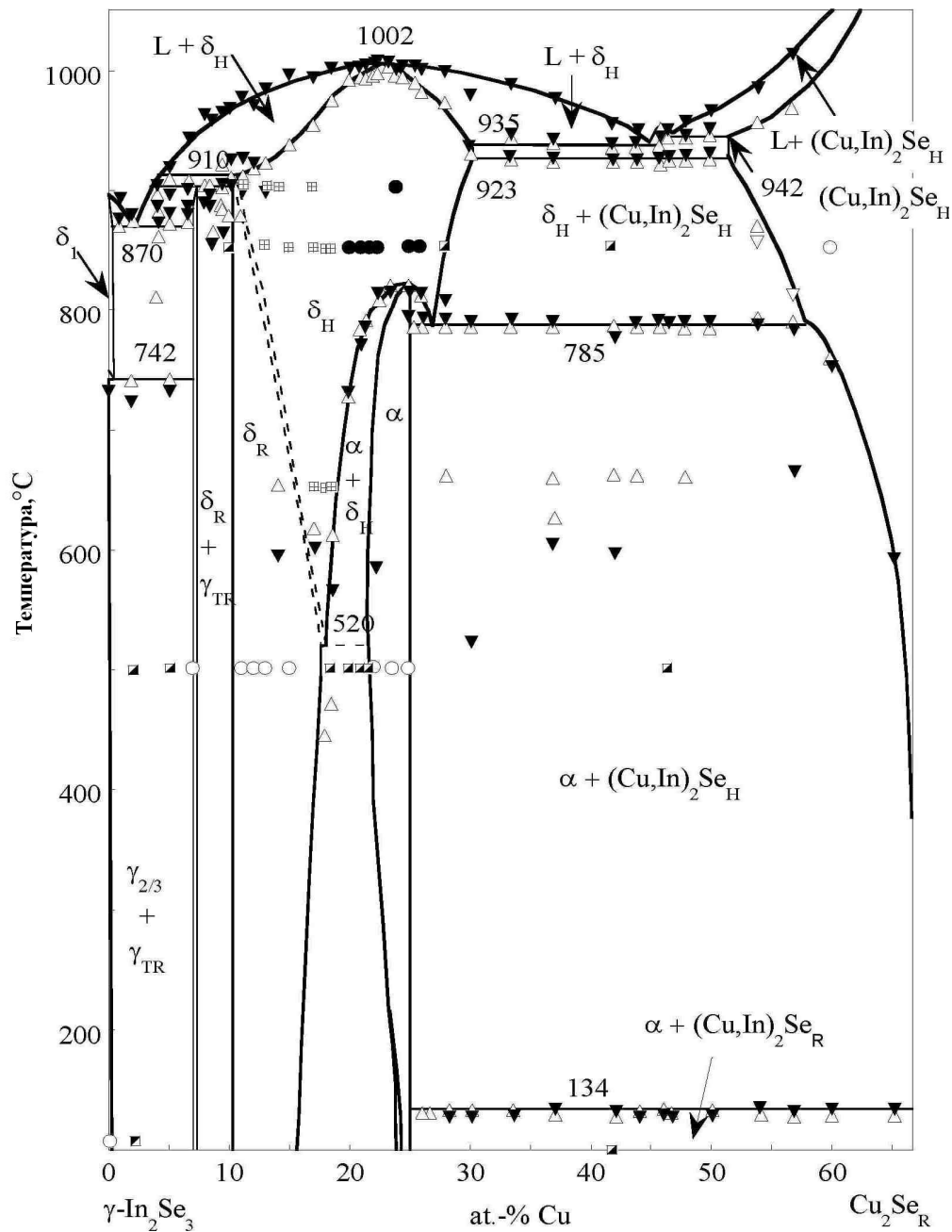
Висока інтенсивність лінії, відповідає площині (112), яка свідчить про наявність переважаючої орієнтації в напрямку  $\langle 221 \rangle$ .

Взаємозв'язок між кристалічною структурою і хімічним складом сполуки на даний час точно не відомий. Добре відома фазова діаграма трикомпонентної сполуки, яку можна подати як псевдобінарну  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ , приведена на рис.10.



**Рис.9.** Дифракційні картини при розсіюванні електронів на тонких плівках  $\text{CuInSe}_2$ , осаджених при різних температурах підкладки, які свідчать про наявність текстури :а - 250 °С; б -390 °С [20].

Вивчення системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CuInSe}_2$  показало, що для псевдобінарної трикомпонентної сполуки міді характерне розташування ліній ліквідуса в інтервалі температури від 599 до 1100 °С. Склад різних трикомпонентних напівпровідникових сполук міді досліджувався різними методами: методом електронно-зондового аналізу, енергодисперсійного аналізу рентгенівським випромінюванням, Оже-спектроскопії, маспектроскопії вторинних іонів і рентгено- фотоелектронної спектроскопії. Тонкі полікристалічні плівки  $\text{CuInSe}_2$  мали структуру халькопіриту з середнім відхиленням складу від стехіометричного в межах 10 % при такому атомному складі: Cu -  $0,25 \pm 0,025$ , In -  $0,25 \pm 0,025$ , Se -  $0,50 \pm 0,05$ .

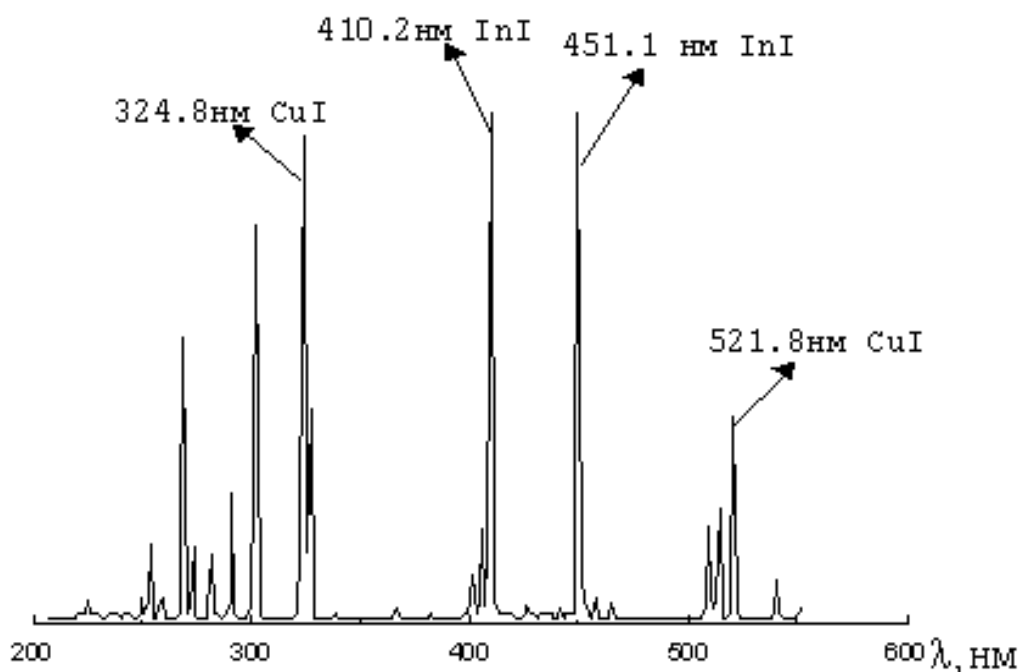


**Рис.10.** Фазові діаграми псевдобінарних сполук  $\text{CuInS}_2$  (система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_2$ ) (а) і  $\text{CuInSe}_2$  (система  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ ) [21].

За результатами [9, 22] і досліджень процесів випаровування під дією лазерного випромінювання [23], встановлено, що конденсати одержані термічним випаровуванням містять як суміш бінарних компонент  $\text{Cu}_x\text{In}$

так і елементарних **In**, **Cu**, **S** і **Se**. З досліджень [9] випливає, що шари **CuInS(Se)<sub>2</sub>** мають полікристалічну структуру після відпалу при температурі  $280 \div 300$  °С.

Досліджений нами спектр випромінювання ерозійної лазерної плазми полікристалічної сполуки **CuInS<sub>2</sub>** приведено на рис.11.



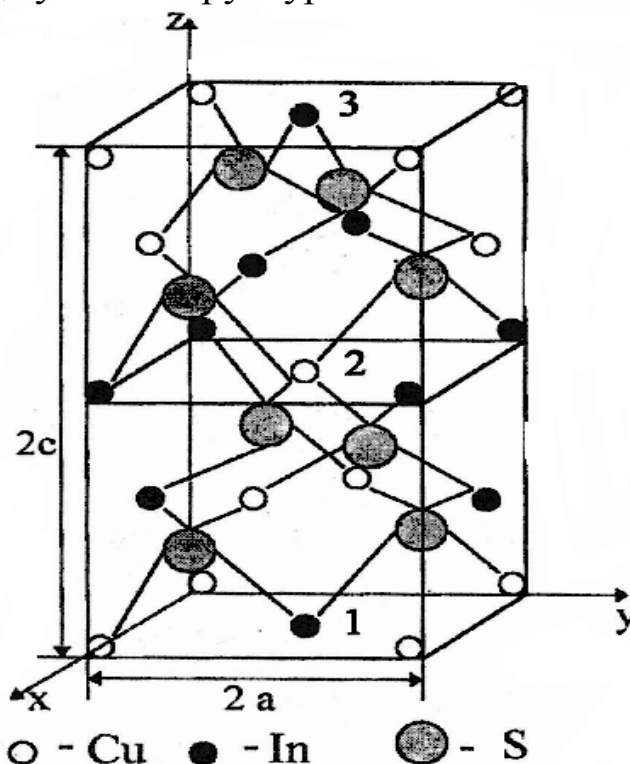
**Рис. 11.** Спектр випромінювання факела ерозійної лазерної плазми сполуки **CuInS<sub>2</sub>** [23].

Найбільш інтенсивними були резонансні спектральні лінії випромінювання атомів міді розміщені у двох спектральних областях 522,0-510,0 і 406,3-324,8 нм; а атома індію - розкидані по всьому спектральному діапазоні від 227,8 до 461,2 нм. Випромінювання на переходах SI, SII фіксувалося по всьому спектральному діапазону. Потенціали іонізації всіх елементів сполуки склали: **CuI** - 7,725, **InI** - 5,785, **SI** - 11,58 еВ.

Розрахунки взаємодії катіонів **Cu-Cu**, **Cu-In**, **In-In**, аніонів і катіонів **Cu-S**, **In-S** у вільних станах і зв'язаних у структурі халькопіриту, які виконано псевдоемпіричним методом Хюккеля у рамках валентного наближення, показали наступне.



У досліджуваній структурі 31 атом  $2\text{CuInS}_2$  (рис.12.),



**Рис.12.** Структурна решітка кристалу  $\text{CuInS}_2$ : 1,3-інверсно центруючі нижню грань атоми **In**; 2-інверсно центруючий верхню грань атом **In**; 4,4<sup>1</sup>- центруючі бокові грані кристалу атоми **Cu**; 5,5<sup>1</sup>-центруючі бокові грані кристалів **In**; 6,6<sup>1</sup>-вузлові атоми **Cu** кристалу; 7,7<sup>1</sup>- вузлові атоми **In** кристалу [23].

вузлові атоми **Cu**(6,6<sup>1</sup>) та **In**(7,7<sup>1</sup>) формують із аніонами **S** сильні зв'язки, які особливо сильні для з'єднань **CuS**. У взаємодії найбільш сильно задіяні **p** – орбіталі **S**. У катіонів **In** у взаємодії найбільш активна **p**- орбіталь, а у аніонів **S**- **s** і **p** – орбіталі. Інверсно центруючі грані, які формуються тільки однотипними катіонами, атоми **In**(1,3) досить слабозв'язані у структурі не тільки із вузловими, але із-за досить великих відстаней, також слабо попарно зв'язані із центруючими бокові грані ближніми атомами **In** і **Cu**, відповідно. В свою чергу атоми **Cu**(2), інверсно центруючі нижні грані і які формуються тільки однотипними катіонами

**In**(7,7<sup>1</sup>), зв'язані сильними зв'язками із ближніми аніонами сірки.

Центруючі бокові грані кристалу катіони **Cu**(4,4<sup>1</sup>) і **In**(5,5<sup>1</sup>) також слабо зв'язані з вузловими катіонами **Cu**(6,6<sup>1</sup>) та **In**(7,7<sup>1</sup>). У основному стані вони взаємодіють із вузловими катіонами на малих відстанях. Оскільки інверсно центруючі нижні грані катіонів **Cu**(6,6<sup>1</sup>) атоми **In**(1,3), а також центруючі бокові грані кристалу катіони **Cu**(4,4<sup>1</sup>) і **In**(5,5<sup>1</sup>) не формують стійких зв'язків і тому у процесах випаровування вони повинні легко відокремлюватися із кристалу, а у спектр лазерної плазми будуть давати переважаючий внесок.

Атоми **S** та вузлові атоми **Cu**, **In** з енергетичної точки зору повинні випаровуватися у вигляді об'єднаних комплексів. Але, враховуючи теоретично розраховані енергії зв'язку молекул **CuS** і **InS** вони складають -0,7379 і -0,0163 еВ, відповідно. Атоми індію випаровуються як вільні, що можна використати для оптичної діагностики (визначення  $n_e$ ,  $T_e$ ) багатокомпонентної лазерної плазми на основі сполуки **CuInS<sub>2</sub>**, за характеристичними спектральними лініями **InI**. На основі приведених розрахунків можна припустити, що із-за наявності атомів та іонів **Cu** і **In** у складі парової фази структура росту плівок буде визначатись початковим шаром, збагаченим атомами **Cu** та **In** з наступним їх доповненням молекулами **CuS**. Враховуючи вище сказане, початкові шари росту будуть отримані із значними порушеннями стехіометрії та структури.

Мікрофотографії поверхні плівок [9] виявили різні механізми їх росту в залежності від співвідношення концентрацій **Cu/In**, що зумовлено фазовими перетвореннями в системі твердих розчинів **Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**. Збагачені індієм плівки складаються із конгломератів дрібних кристалів без різкої огранки. Збільшення вмісту міді приводить до створення тетраедричних кристалів з розмірами 2÷4 мкм, склад яких відповідав бінарній сполуці

$\text{Cu}_x\text{Se}$ . Ріст питомого опору плівок  $\text{CuInS}(\text{Se})_2$  від  $10^{-2} \div 10^3$  Ом  $\text{мм}^{-1}$  [9], автори пояснюють збільшенням вмісту індію.

Однак за результатами дослідження процесів лазерної ерозії [23] виявлено, що індій найбільш слабо зв'язаний у структурі молекули CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) і збільшення питомого опору конденсатів може бути зумовлено його нестачею.

Покращення стехіометричного складу і структурної досконалості конденсатів CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) може бути зумовлено погіршенням процесів осадження для атомів індія, що при температурі  $T = 200 \div 300$  °C приводить до узгодження їх об'ємної концентрації у конденсатах. Таке припущення, повинно бути вивчено в рамках існуючих теоретичних моделей молекулярної динаміки, PMX (метод Хюккеля).

Таким чином, фізичні властивості плівок CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ), які були отримані методом термічного випаровування у вакуумі з ефузійної комірки Кнудсена, суттєво покращуються при нагріванні підкладок до температур  $100 \div 300$  °C і за своїми величинами добре узгоджуються з дослідженнями вихідних, об'ємних матеріалів [24].

### 3.2. Фізико-хімічні властивості та синтез сполуки $\text{CuSbSe}_2$ .

Метод емісійної спектроскопії з високим просторовим і часовим розділенням все більш широко використовується в різних областях науки і техніки, в тому числі і для аналізу лазерної плазми. Інформація, отримана з його допомогою, значно доповнює зондові методи і мас-спектроскопію лазерної плазми. Особливо перспективним він є при діагностиці лазерного наплення тонких плівок багатоконпонентного складу [25, 26], що на сьогодні актуально у зв'язку з отриманням матеріалів з наперед заданими властивостями.

Розвиток та мініатюризація пристроїв квантової електроніки, мікро- та оптоелектроніки вимагає наявності матеріалів з широким набором властивостей і мінімумом

виробничих витрат при їх виготовленні. Тому цікавість викликають складні халькогеніди [27, 28] з притаманними їм різноманітними властивостями. Одним з представників з цих сполук полікристали **CuSbSe<sub>2</sub>**. Багатокомпонентність матеріалу та підбір умов напilenня забезпечують широкі можливості варіації структури та складу матеріалу, а разом з тим і фізичних властивостей, але ця проблема вимагає детального дослідження процесів в плазмі лазерного факелу при його поширенні від мішені до підкладки [29].

На даний час праці з дослідження синтезу тонких плівок на основі лазерного розпилення у вакуумі полікристалічної сполуки **CuSbSe<sub>2</sub>** нам невідомі. Тому ми зосередили свою увагу на фізико-хімічних властивостях даної сполуки та на загальних принципах одержання даної сполуки з мінімальним відхиленням від стехіометрії. Експериментальні дослідження показали, що використання неочищених елементарних і бінарних компонент приводить до отримання полікристалічної шихти і монокристалів **CuIn(Sb)S(Se)<sub>2</sub>** з значними відхиленнями від заданого складу. Аналізуючи відхилення від стехіометрії, встановлено, що дане явище пов'язане з недостатньою чистотою початкових компонент. Наявні в літературі відомості не дають можливість вибрати умови синтезу і отримання якісних полікристалів **CuIn(Sb)S(Se)<sub>2</sub>**. На якість сполук впливає в першу чергу чистота компонент, тому для отримання сполук **CuIn(Sb)S(Se)<sub>2</sub>** мідь, сурма, індій, сірка і селен, які одержані стандартними промисловими методами, піддавалися додатковому очищенню з метою видалення домішок.

Очищення міді до «ос.ч.» 11-4 проводилось кислотною обробкою (азотна кислота і вода в співвідношенні 1:3) при температурі 20° С на протязі 0,1—0,5 години в залежності від наявності оксидного шару, що визначалось мікроструктурним методом. Потім використовувалась вакуумна плавка при температурі T=1150° С з одночасним відводом летких домішок на основі молекул кисню і оксидів **Cu<sub>2</sub>O**, **CuO**. Заключним етапом очищення міді служила

зонна плавка, за допомогою якої мідь одержувалась в вигляді монокристалу. За даними хімічного і хіміко-спектрального аналізів мідь очищувалась від **Pb, Sb, Sn, As, Bi, Zn, Mn, Si, Ni, Fe, As, S** і кисню. Сумарний вміст контрольованих домішок складав  $6 \cdot 10^{-5}$  мас. %.

Очищення сурми В-000 проводилось кислотою (азотна кислота і вода в співвідношенні 1:2) і вакуумною обробкою, перекристалізацією і зонною плавкою. Після кислотної і вакуумної обробок сурма очищувалась від кисню, оксидів **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** і домішок **Na, Cd, Fe**. Застосування зонної плавки дозволяло зменшити концентрацію **Fe, Ni, Co, As, Bi** та виростити монокристалічний зразок. Сурма також незначно очищувалась від домішок **Sn, Pb, Ge**. Сумарний вміст контрольованих домішок, за даними хіміко-спектрального аналізу з використанням концентрування, складав  $8 \cdot 10^{-5}$  мас. %.

Індій «ос.ч.» А-00 очищався кислотною обробкою, яка допомогла позбавитися від оксидів **In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** та **InO**, інших сторонніх речовин (**H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>** і ін.). Потім проводили вакуумну плавку при температурах  $T = 600-1100$  С. На завершальній стадії для очищення **In** використовувалися кристалізаційні методи.

Сірка «ос.ч.» 16-5 очищується від домішок кислотною обробкою, вакуумною дистиляцією та зонним плавленням. За даними аналізу, сірка краще очищується від металів: **Na, Mg, Cu, Ti, Ni, Co, Pb, Ag, Cd, Ga** ( $10^{-5}-10^{-7}$  %), ніж від напівпровідників: **P, Se, Sn, As** ( $10^{-5}-10^{-6}$  %). Сумарний вміст домішок в сірці після зонної плавки складає  $5 \cdot 10^{-6}$  мас. %.

Очищення селену «ос.ч.» 17-4 від домішок: **Ag, Sn, Ga, Co, Cd, Cu, P, Ni, Sb, Pb, Mn, Hg, Al, Cl, Br** та інших здійснено кислотною обробкою, вакуумним переплавленням і кристалізаційними методами.

Діаграма стану розриву **Cu<sub>2</sub>Se – Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>** сполуки **CuSbSe<sub>2</sub>** представлена в праці [30]. Видно, що при евтектичних температурах 750 і 744 К ширина області гомогенності

сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  рівна 0,88 моль %. Розчинність сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в  $\text{CuSbSe}_2$  за цих умов складає 0,68 моль%, а сполуки –  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  – 0,20 моль%.

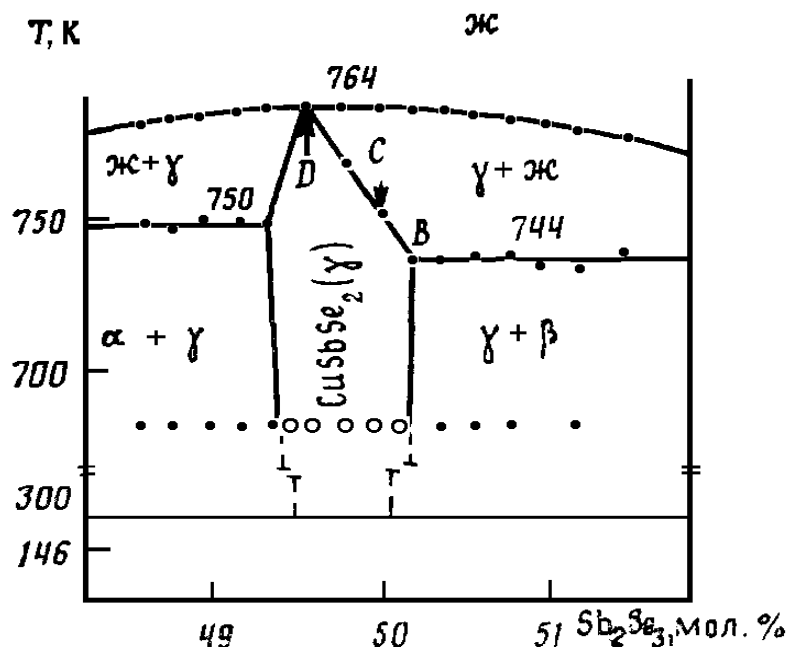


Рис. 13 Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  в області існування сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  [30].

Стехіометричному складу сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  на рис. 13 відповідає точка С. Температура плавлення його відповідає  $(754 \pm 3) \text{ K}$ , а сплаву, який відповідає максимуму на ділянці області гомогенності (точка D), рівна  $764 \text{ K}$  і зміщена вбік сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  на 0,4 моль%. Ширина області гомогенності твердого розчину сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  при температурі  $298 \text{ K}$  склала 0,6 моль%.

Полікристалічну шихту  $\text{CuSbSe}_2$  одержано шляхом спікання бінарних компонент  $\text{Cu}_2\text{S}$  та  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  чи елементів  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}$  та  $\text{Se}$  в кварцових ампулах, які вакуумувались. Використано вібраційне перемішування компонент в ампулі (з різною частотою) і їх обертанням із швидкістю 9 - 60 об/хв. Нагрівання ампул здійснювалося із швидкістю  $100^\circ \text{ C/год}$ . до температури  $400 - 420^\circ \text{ C}$ , при якій відбувалася основна взаємодія компонент. Витримка при приведеній температурі

складала 20 - 24 годин. Потім температура піднімалася до 650°C з витримкою 40 - 48 годин. Пониження температури проводиться із швидкістю 10 – 20 С/год. до 500 С з наступним відпалом на протязі 480 - 720 годин. При цій температурі проведено гартування синтезованої шихти. Отримані сплави являли собою крихкі полікристалічні злитки сірого кольору, які мали значну кількість пор.

Синтезована полікристалічна шихта  $\text{CuSbSe}_2$  використовується для вирощування монокристалів методами Бріджмена - Стокбаргера у вакуумованих кварцевих ампулах при максимальній температурі в печі, яка складає 650 С і градієнті в зоні кристалізації 8 - 15 °С/см. В процесі вирощування кристалу температура в ростових печах утримується електронними регуляторами з точністю  $\pm 0,5$  °С. Методом Бріджмена - Стокбаргера вирощені об'ємні кристали діаметром 16 - 25 і завдовжки 60 - 120 мм. Сколюванням по площинах спайності з них відбиралися проби на дослідження.

Склад синтезованих сплавів і вирощених кристалів контролювався хімічним аналізом. Мідь визначалася титрометричним методом у присутності індикатора ПАН, відносна помилка визначення складала 0,5 - 1%. Вміст сурми визначався барометричним титруванням за допомогою індикатора метилового червоного (відносна помилка визначення 0,6 - 0,9%). Сірка визначається титрометрично за допомогою хлориду барію і металохромного індикатора нітрохромазо (відносна помилка визначення 0,3 - 0,6%).

З даних хімічного аналізу випливає (табл. 1), що використання неочищених бінарних або елементарних компонент приводить до відхилення від стехіометричного складу. Так, замість 25,7 мас. % у злитках виявлено тільки 24,03% сірки. Ймовірно, деяка кількість сірки використовується на утворення газоподібних сполук переважно у вигляді оксидів, оскільки в міді і сурмі кисень містився як у вигляді розчину, так і у вигляді оксидів.

Робилися спроби виростити монокристали сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  методом зонної плавки. Але якість вирощених

кристалів була нижче, ніж у кристалів, отриманих методом Бріджмена - Стокбаргера. Окрім неоднорідного розподілу шихти по злитку спостерігалось і часткове розкладання сполуки  $\text{CuSbSe}_2$ , про що свідчать результати хімічного аналізу (табл. 2). Кристали містили велику кількість пор. При сколюванні кристалу  $\text{CuSbSe}_2$  після площин спайності відбуваються розломи і руйнування злитка на дрібні частини. Такі характеристики матеріалу свідчать про його фізичну, кристалографічну та хімічну неоднорідність. Тут основне значення мають структурні дефекти, домішкові елементи і термодинамічні характеристики потрійної сполуки  $\text{CuSbSe}_2$ .

**Таблиця 1**

Результати хімічного аналізу визначення вмісту міді, сурми, сірки в сполуці  $\text{CuSbSe}_2$ , синтезованої з неочищених і очищених початкових компонент.

Зразок	Вміст, мас.%			
	Cu	Sb	Se	
Шихта полікристалічна неочищених елементів	3	25,87	48,90	24,03
Монокристал, вирощений неочищених елементів	3	25,03	48,01	24,92
Шихта полікристалічна з очищених елементів		25,41	49,00	25,00
Монокристал, вирощений очищених елементів	3	25,60	48,60	25,35

Деякі термодинамічні характеристики сполуки  $\text{CuSbSe}_2$ -приведені нижче:

$$CP, 77-298 \quad 53,28 \pm 2 \text{ Дж}/(\text{моль К})$$

$$\Theta \quad 480 \text{ К}$$

$$Se298 \quad 61,98 \text{ Дж}/(\text{моль К})$$

$$\Delta Se298 \quad -80,77 \text{ Дж}/(\text{моль К})$$

$$CP, 298 \quad 80,64 \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$



**Таблиця 2**

Результати хімічного аналізу визначення вмісту міді, сурми, сірки в сполуці  $\text{CuSbSe}_2$  після зонної плавки.

Зразок	Вміст, мас.%		
	Cu	Sb	Se
Початкова частина злитка (0-33%)	32,41	44,85	22,67
Середня (33-66%)	30,16	45,63	23,31

Стандартні ентропії речовин розраховуються на основі температурних залежностей теплоємностей в інтервалі заданої температури, причому практично завжди роблять інтерполяцію в область низьких температур. Для розрахунку ентропії використовується певне експериментальне значення середньої теплоємності для інтервалу температур 77 - 298 К, після чого були розраховані значення характеристичної температури, стандартної ентропії і ентропії утворення сполуки.

### **3.3. Шляхи оптимізації та контролю процесу лазерного напилення.**

Для здійснення оптимізації та контролю процесу імпульсного лазерного напилення необхідно [31]:

- контролювати масу абльованого матеріалу через оптимізацію параметрів лазера, його дії і оптимізацію параметрів мішені;
- контролювати склад ерозійної плазми, її відповідність стехіометричному складу сполуки, що одержується, ступінь атомізації та іонізації пари;
- контролювати кінетичну енергію і енергію збудження атомів та іонів, що вноситься частинками плазми на підставку;
- контролювати просторовий розподіл речовини плазми при розширенні у вакуум чи навколишній газ та при попаданні на підставку;

- контролювати хімічні реакції всередині лазерного факела та з зовнішнім хімічно агресивним газом;
- контролювати процес осадження та структуру матеріалу, що напилується, шляхом оптимізації зовнішньої температури і тиску, швидкості нанесення і охолодження речовини, підбору матеріалу підставки, контролю адгезії;
- контролювати якість плівки, що одержується безпосередньо при її створенні та при необхідності модифікувати структуру і оптимізувати властивості матеріалу плівки повторною обробкою.

На більшу частину поставлених питань можна відповісти провівши дослідження процесів утворення та розширення лазерної плазми. Результати таких досліджень на даний час почали все частіше з'являтися в літературі, де представлено деякі аспекти цього явища. Через комплексність явища виявлення всіх можливостей контролю та впливу на процес наплення буде зроблено лише після узагальнення результатів його систематичних досліджень різними методиками. На даний час результати таких досліджень відсутні, зокрема і через сильний вплив параметричних ефектів на перебіг явища, що ускладнює порівняння результатів, які одержані різними авторами.

Результати дослідження виносу маси під дією лазерного випромінювання дають наступні можливості оптимізації. Енергію, що вноситься та вихід речовини збільшують через використання матеріалу або суміші із значною кількістю дефектів структури. Такий підхід виправданий безвибірковістю лазерної абляції при швидкому введенні енергії і дає можливість використовувати в якості мішеней просту механічну суміш, що відповідає стехіометричному складу сполуки. Швидкість розігріву досягає 10<sup>11</sup> К/с, що сприяє і конгруентному характеру масопереносу. При цьому в порівнянні з використанням в якості мішені вже синтезованого матеріалу, щоправда дещо змінюється вигляд

вольтамперної характеристики при дослідженні емісії електронів з алмазоподібної плівки вуглецю [32].

Іншим шляхом регулювання виносу маси речовини з мішені є використання різних довжин хвиль випромінювання лазерів. Поперечний переріз оберненого гальмівного ефекту зменшується із збільшенням частоти випромінювання. Атомізація проходить тим краще, чим менша довжина хвилі, а нагрівання більшої кількості речовини та утворення вільних електронів в зоні провідності, що покращують такий процес, набагато ефективніше при використанні довгохвильового випромінювання. Тому поширеним є використання двоімпульсної дії на матеріал мішені шляхом використання **УФ** та **ІЧ** лазерів [33].

Випаровування відбувається при оптимальних значеннях кожної з величин: тривалості та потужності лазерного випромінювання, що вноситься в мішень. Це характерно переважно для наносекундного діапазону лазерного випромінювання при інтенсивності випромінювання порядку  $10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Підбір частоти слідування лазерних імпульсів здійснюється так, щоб повторний імпульс не впливав на пару, що випаровується з мішені, а також щоб дати можливість матеріалу, який осаджується, перейти до хімічно та стехіометрично однорідного стану. Дослідження залежності виходу маси від частоти слідування лазерних імпульсів лазерного випромінювання покало, що оптимальна частота знаходиться в межах 10-100 Гц [34]. Переміщенням підставки та регулюванням частоти випромінювання лазера змінюють швидкість напилення і товщину плівки.

Лазерні технології дозволяють проводити напилення в хімічно нейтральному чи агресивному газі. При цьому, одержуються гладкі плівки навіть при використанні шороховатої підставки. Існує можливість створювати багатокомпонентні шаруваті структури, різного типу та просторової конфігурації решітки кристалів з структурою різного ступеня впорядкованості, що безперечно є перевагою такого процесу. Утворення різного виду сполук в формі

тонкої плівки регулюється підбором підставки, котра визначає кристалічну структуру плівки, а також дотриманням температурного режиму та відповідного тиску в вакумній камері.

Використання буферного газу сприяє регулюванню просторового розподілу часток лазерної плазми, їх кінетичної енергії, фізичним обмеженням плазми, що сприяє перемішуванню пароплазмового згустку, підвищенню його однорідності та переходу кінетичної енергії в енергію збудження [35]. Ефективним є також використання в якості буферного газу хімічно активного газу. Це сприяє зменшенню вакансій таких речовин, що є досить значним недоліком кисневмісних та сірковмісних плівок [25]. Такий підхід дає змогу проводити напилення при кімнатних температурах без руйнування плівки. Зате він потребує детальної оптимізації та контролю процесу. Склад та структура плазми, її параметри, особливо проявляють себе при напиленні багатокомпонентних сполук, властивості яких чітко ставлять вимоги щодо стехіометрії та структури. Тому в кожному конкретному випадку необхідно проводити дослідження з метою оптимізації. Такі дослідження громіздкі та вимагають комплексності діагностики. Фундаментальні процеси в лазерному факелі є все ще неповністю зрозумілими, що змушує лише емпірично оптимізувати процес. При цьому науковий підхід з оптимізації відсувається на другий план. В будь-якому разі якість тонких плівок, які синтезуються, задовільняє можливість їх широкого використання.

Іншими недоліками лазерного напилення є висока швидкість та направленість руху, що приводить до неоднорідностей товщини та компонентного складу тонкої плівки. Малою є і площа напилення. Вміст в лазерній плазмі макроскопічних капель погіршує якість плівок.

В випадку двохкомпонентної мішені інтенсивність випромінювання атомів з ростом тиску зменшується, а іонів збільшується. Підкреслюється важливе значення тиску

навколишнього газу для регулювання кінетичної енергії та енергії збудження частинок, які потрапляють на підкладку під час напилення плівки [36].

Утворення окислу для різних металів відбувається в різних областях лазерного факелу. Це пояснюють різною ефективністю окислення під час розльоту лазерної плазми та її змішування з навколишньою атмосферою, впливом параметрів лазерної плазми на перебіг хімічних реакцій [37]. Надзвичайно важливе значення мають також хімічні реакції за участю іонів, які покращують кристалізацію плівки [29].

Випаровування та утворення макрочасток в лазерному факелі складає окрему наукову проблему. Такі макрочастки різко погіршують якість напилення тонких плівок. Їх утворення відбувається переважно через випаровування при біляпорогових потужностях лазера при зменшенні тривалості дії випромінювання, порівняно високу швидкість відведення тепла вглиб мішені та викидання з мікрократера кластерів імпульсом віддачі при вибуховому розширенні плазми, фазовим вибухом перегрітої речовини, через відведення тепла вглиб мішені та охолодженню зовнішнього шару при випаровуванні, а також конденсацією в потоці пари, що остиває. Науковий інтерес до таких часток спричинений також можливостями створення наноструктур матеріалів, до яких можна віднести фулерени, нанотрубки, фрактали, тощо [38].

Приведені в літературі дослідження структури, параметрів та впливу на них різних умов напилення пропонують використовувати для оптимізації наступні можливості.

Для покращення реакційної здатності буферного газу пропонується використовувати абляцію електронним пучком, при якій кількість іонізованих атомів газу в плазмі різко зростає. Спектроскопічні дослідження такої плазми та її порівняння з лазерною плазмою вказують на різке підвищення виходу багатозарядних іонів як матеріалу, так і газу при електронній абляції [39].

На ефективний спосіб регулювання параметрів та енергобалансу плазми вказано в праці [40]. Так, при взаємодії двох лазерних факелів атомізація речовини набагато краща, але зростає кінетична енергія частинок, зменшується кількість частинок в збуджених станах і зростають неоднорідності товщини плівки.

Вихід з нестехіометричності пропонується шляхом створення джерела кластерів для напилення плівок, а для покращення однорідності структури проведення повторної обробки плівки [41].

Полегшення створення азотовмісних плівок алмазоподібного вуглецю пропонується також комбінацією лазерного напилення і різних типів розряду біля поверхні підкладки [42].

### **3.4. Зв'язок параметрів плазми лазерного факелу та якості плівок, які одержуються при лазерному напиленні.**

Починаючи з широкого впровадженням лазерів в мікронаноелектроніку метод імпульсного лазерного напилення набув значного поширення. Передача стехіометрії між мішенню і підставкою, можливість роботи в надвисокому вакуумі, а також в різних реактивних і інертних газах - особливо привабливі для цього методу. Кінетична енергія іонів лазерної плазми може досягати близько 100 eV, що є також цікавим завдяки можливості одержання нових матеріалів далеких від рівноваги (перенасичені подвійні системи, нанокристалічні матеріали, метастабільні сплави тощо). До того ж, використання інертного газу робить цей метод багатограним, тому що енергія частинок, що вноситься - це змінний і регульований параметр. Енергія, таким чином, може бути зменшена і скорегована для спеціальних цілей. Наприклад, коректування структури або покращення адгезії через вплив на поверхню підкладки. Змінюючи вихідні параметри лазера, наприклад, довжину хвилі, частоту повторення імпульсів, тривалості імпульсу, енергію чи

відстань від підставки до мішені, а також умови синтезу, як, наприклад, температури підставки і її орієнтації.

До основних переваг лазерного напилення можна віднести зниження температури епітаксiального росту і точний контроль товщини плівки (у стандартних режимах напилення зростає приблизно по 0,1 моношару за імпульс). Наявність великої частини збуджених атомів та іонів дозволяє знизити температуру епітаксiального росту, а висока швидкість утворення зародків дозволяє напилювати надзвичайно тонкі суцільні плівки (з товщиною менше 10 нм) і контролювати орієнтоване зростання кристалів плівки. Метод забезпечує збереження початкового складу мішені при напиленні багатокомпонентних сполук. Лазерне напилення дуже технологічне, оскільки дозволяє використовувати мішені будь-якого розміру і форми. А залежно від умов напилення можливо отримувати наночастки, нанокристали і наностержні, а також контролювати їх структуру, з використанням або без використання каталізатора, при низьких температурах зростання, які обмежують взаємну дифузiю тонких багатошарових структур [43]. В цьому випадку енергія, що вноситься іонами і збудженими частинками активує каталізатор, без якого також можливе орієнтоване зростання наностержнів отримавши достатню кількість іонів, що потрапляють на підкладку і які є центрами зародкоутворення. Отримання ж суцільних кристалічних плівок вимагає забезпечення умов аналогічних витягуванню кристалів з розплаву, коли забезпечується оптимальний для такого методу градієнт температур, що в імпульсному режимі вимагає чіткої синхронізації енерговнеску при нанесенні чергової порції з теплофізичними властивостями остигаючої плівки на поверхні підставки.

Фокусування імпульсного лазерного випромінювання дає таке швидке зростання температури ( $>10^{11}$  К/с) на мішені, що стехіометрія мішені підтримується у плівці, яка росте. Це є шляхом зменшення вакансій елементів VI групи,

які є головним джерелом розупорядкування в сумішах хімічних елементів. Високі енергії атомів та іонів в лазерно-індукованому плазмовому факелі сприяють високій рухливості атомів, що робить можливим вирощування високоякісних плівок при відносно низькій температурі підставки. Багатошарові пристрої можна легко виготовити методом імпульсного лазерного напилення через використання багатьох мішеней. Відсутність високотемпературного нагрівача виключає потребу в високовартісному обладнанні, яке ще і ускладнено системою охолодження на основі рідкого азоту.

В праці [44] проведена оптимізація отримання тонких плівок сполук II-VI груп періодичної системи хімічних елементів. Показано, що зменшення тиску (від 200 до 8 мТор аргону) і збільшення відстані від мішені (від 3 до 10 см) дає можливість оптимізувати структуру тонкої плівки і покращує її якість. Також показано, що використання скляної підставки приводить до формування плівок з різною структурою за площею, тоді як буферний шар або підставка з близькою структурою до отримуваної дає можливість прибрати розорієнтування структури.

Загалом кажучи, температура підставки пов'язана з рухливістю атомів на плівці при їх впорядкуванні в структуру. Оптимальні за характеристиками тонкі кристалічні плівки були отримані при температурі підставки рівній близько 300 °С, не дивлячись на те, що кристалічні плівки могли бути сформовані при температурі, такій як 100°С. Плівки нанесені при температурі вищій за 400 °С мають погану зовнішню морфологію і менший вміст елементів VI групи. Це узгоджується з низькою температурою сублимації цих елементів. Дуже високі енергії викликають дефекти і “погану” зовнішню морфологію, тому що атоми повинні мати достатньо часу, щоб мігрувати на правильні позиції при помірній енергії, яка вноситься частинками на підставку, що додатково може стимулюватися нагрівачем. Частота повторення лазерних імпульсів біля 10



Гц та їх густина енергії енергії -  $1,5 \text{ Дж/см}^2$  були оптимальними для синтезу якісних тонких плівок. Більша енергія приводила до ширшого кутового розподілу часток та збільшення концентрації крапель на плівці.

При використанні складної мішені (суміші чи сплаву) для отримання плівок необхідного складу треба враховувати ефективність випаровування різних складових мішені [45]. При лазерному випаровуванні імпульсами наносекундної тривалості можлива зміна складу поверхні мішені і збагачення атомами легкої складової [46].

Наприклад, стехіометрія тонкої плівки **As-S** змінювалась з щільністю енергії внесеної ексимерним лазером на робочому середовищі **KrF**. Плівки були злегка збіднені сіркою при щільності енергії  $1,9-3,8 \text{ Дж/см}^2$ , а також збіднені мишяком при щільності енергії більшій за  $4 \text{ Дж/см}^2$ . Плівки з стехіометричним складом могли бути одержані до густини лазерного випромінювання  $2,6 \text{ Дж/см}^2$  [47]. Було показано, що відмінності в стехіометрії мішені та плівки зростають із збільшенням вмісту **Sn** в мішені **Ge-Sn-Se**. Проте, плівки одержані лазерним напиленням, мали склад набагато ближчий до стартового матеріалу, ніж ті, що наносилися методом теплового випаровування.

При отриманні плівок, які містять кисень, як показано в праці [48], оптимальні параметри лазера відповідають припороговим потужностям розпилення мішені, а надпровідні властивості, склад і структура плівок також, при цьому найбільш якісні. На кристалічну досконалість і орієнтацію плівки впливає не тільки орієнтація підкладки, але і умови напилення плівки. Основний вплив роблять: ефективна температура підкладки і тиск кисню біля її поверхні. На першу впливає температура нагрівача, енергія лазерного імпульсу, яка вноситься до матеріалу, що потрапляє на підкладку, тиск газової суміші в камері, який здатний змінювати швидкість руху матеріалу мішені після її розпилювання, і геометричне розташування підкладки. Другий параметр визначається газовим складом атмосфери

при напиленні і потоком матеріалу на підкладку, який витісняє газ від поверхні підкладки при русі до неї. Тобто концентрація матеріалу, що потрапляє на підкладку, визначає тиск газу, який необхідний для достатньої кількості хімічних реакцій і високої якості плівки, оптимізація чого, у свою чергу, пов'язана з геометричними розмірами плівки, що отримується, а також енергією лазера, який діє на мішень.

Для напилення сполук  $\text{YBCO}$  і  $\text{CeO}_2$  був використаний ексимерний  $\text{KrF}$  - лазер (довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 248$  нм). Промінь лазера переміщався по поверхні керамічної мішені стехіометричного складу ( $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  і  $\text{CeO}_2$ ) за допомогою поворотного дзеркала і двох двигунів. Тиск в камері підтримувався на рівні 3-11 Па. Підкладка розміщувалася на відстані 42,5 мм від мішені. Оптимальні умови для напилення надпровідних плівок – температура підкладки 800 С, густина енергії випромінювання лазера 1,5 Дж/см<sup>2</sup>.

При дії короткохвильового лазерного випромінювання на металеві мішені випаровування відбувається без утворення рідкої фази, якщо густина потужності лазерного випромінювання  $> 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. При випаровуванні мішені з низьким коефіцієнтом поглинання механізм руйнування міняється. Завдяки випаровуванню речовини з поверхні, температура там виявляється нижчою, ніж всередині мішені, тому руйнування носить характер теплового вибуху. Із збільшенням довжини хвилі лазерного випромінювання, яке падає на мішень, збільшується кількість крапель, що потрапляють на підкладку. Зменшення їх кількості можливе при зменшенні енергії лазерного випромінювання, що вноситься в мішень, шляхом двопробеневого випаровування, неосьового осадження та методом швидкісної фільтрації [49].

Отримано тонкі плівки танталу і вісмуту нанометрової товщини методом імпульсного лазерного напилення. На тлі монотонного зменшення питомого опору плівки із збільшенням її товщини, викликаного класичним розмірним

ефектом, виявлена осцилююча залежність з періодом 5 нм для  $\alpha$ -Ga, а також 5,6 нм для  $\beta$ -Ga і 23 нм для Bi. Така поведінка визначається розмірним ефектом в результаті квантових осциляцій провідності [50]. Завдяки високій миттєвій швидкості росту (порядка 0,1 мм/с) атоми залишкового газу не встигають адсорбуватися на плівці, а забруднення поверхні, що виникає під час пауз між імпульсами, видаляється високоенергетичними частинками, що генеруються на переднього фронті лазерного факела, енергія яких перевищує 100 еВ. Отримано тонкі плівки ZnO, леговані галієм (до 2,5 ат.%) і досліджено їх оптичні та електричні характеристики. По максимуму люмінесценції встановлені оптимальні умови осадження (температура підкладки 400°C, щільність енергії на мішені 4 Дж/см<sup>2</sup>, тиск кисню в камері 5·10<sup>-3</sup> Тор).

Розробка методу лазерно-плазмового осадження із зміною енергетичного спектру і ступеня іонізації лазерного ерозійного факела дозволяє вирішити задачу отримання тонких плівок з різними структурними характеристиками від гранично неврегульованого і навіть аморфного стану до епітаксціальних плівок. Для цього можливе використання здвоєних імпульсів на різних довжинах хвиль або застосування достатньо довгих імпульсів інфрачервоних лазерів, взаємодія яких з парою сполуки дозволить змінювати ступінь іонізації лазерної плазми і швидкість її руху. З цією метою можливо також змінювати відстань від мішені до підставки, яка при певному тиску газу у вакуумній камері має оптимум по структурі плівок, які одержуються.

#### **4. Завдання до лабораторної роботи.**

- 4.1. Дослідити емісійні характеристики лазерної плазми на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>**.
- 4.2. Отримати спектр випромінювання лазерної плазми на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>**.
- 4.3. Дослідити динаміку інтенсивності спектральної лінії лазерної плазми на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>**.

- 4.4. Ототожнювати спектри випромінювання лазерної плазми на основі сполук  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuSbSe}_2$ .
- 4.5. Визначити електронну температуру лазерної плазми на основі сполук  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuSbSe}_2$ .
- 4.6. Оцінити електронну концентрацію в лазерній плазмі на основі сполук  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuSbSe}_2$ .

## **5. Методика і техніка досліджень.**

У цій частині описана експериментальна установка для дослідження емісійних характеристик плазми. Також приведена методика вимірювання інтенсивності спектральних ліній, калібрування системи реєстрації, визначення відносних заселеностей спектральних ліній, вимірювання електронної температури і оцінки концентрації електронів.

### **5.1. Експериментальна установка для дослідження емісійних характеристик лазерної плазми.**

При дослідженні плазми лазерного факелу виникає ряд труднощів внаслідок короткої тривалості її існування та малих розмірів плазми, що вимагає застосування методів діагностики з високим часовим і просторовим розділенням.

Серед існуючих методів дослідження ерозійної лазерної плазми можливо виділити наступні: швидкісна реєстрація світлин, яка дозволяє визначати просторові розподіли плазми; зондова методика - дозволяє визначати розподіл зарядів у просторі; інтерферометричні виміри дають інформацію про контур спектральних ліній; мас-спектрометрія дозволяє одержати дані про іонний склад плазми і кінетичну енергію іонів; емісійна спектроскопія дозволяє вивчити спектральний склад випромінювання, тобто елементний та по зарядності іонів, динаміку зміни інтенсивності випромінювання в часі і просторі. Всі ці методи дозволяють одержувати інформацію про характеристики та параметри лазерного факелу. Зокрема, останній, з перерахованих, дає можливість розрахувати концентрацію і температуру частинок плазми, час

рекомбінації іонів, заселеності енергетичних рівнів атомів та іонів, виявити особливості утворення частинок в збуджених станах.

Метод емісійної спектроскопії дає досить вичерпну інформацію про плазмовий факел і відрізняється високим просторовим та часовим розділенням (десяті долі міліметра, декілька наносекунд), хоча він обмежений створенням умов оптично тонкої плазми, тобто забезпеченням відсутності поглинання на частоті випромінювання і тому потребує ретельного підбору умов експерименту.

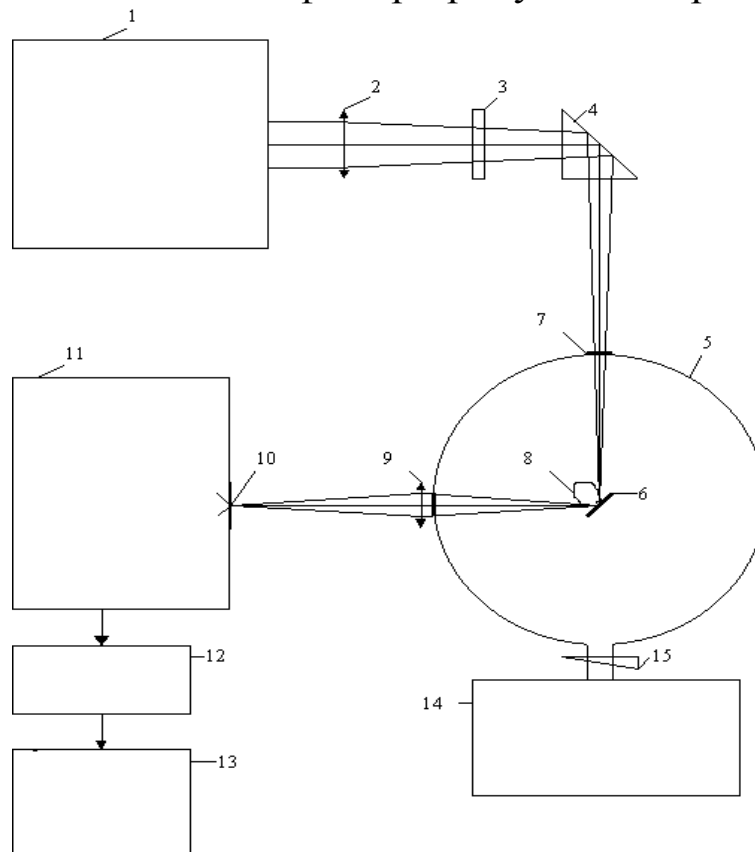
Блок-схема експериментальної установки для дослідження оптичних та часових характеристик випромінювання лазерної плазми приведена на рис. 14. В якості джерела лазерного випромінювання використовувався імпульсно-періодичний неодимовий лазер, який працював в режимі модульованої добротності. Активним середовищем лазера є матриця (кристал ітрій-алюмінієвого гранату  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), в яку вживлено активні центри  $\text{Nd}^{3+}$ .

Лазер типу “ЛТИПЧ-5” для роботи потребує блок живлення ксенонової лампи (МИЛ-31 БР-1) та модулятора (МГИН-5). Частота повторення імпульсів генерації лазера складала 12 Гц, довжина хвилі генерації - 1,06 мкм, тривалість імпульсів генерації на половині висоти - 20 нс. Лазерне випромінювання фокусувалось лінзою з фокусною віддаллю  $F = 50$  см в пляму діаметром 0,4 - 0,5 мм, що дозволяло одержати питому потужність  $(3 - 5) \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>.

Для юстування Nd-лазера використовувався He-Ne лазер “ЛГН-207Б”, а для контролю потужності випромінювання прилад “ИМО-2”. Енергія незфокусованого лазерного променя в імпульсі досягала 20-50 мДж.

Зфокусоване лазерне випромінювання проходило через світлофільтр та за допомогою поворотної призми направлялося на мішень, яка знаходилася в фокусі

збиральної лінзи. Світлофільтр пропусковий випромінювання



**Рис. 14.** Блок-схема експериментальної установки для дослідження лазерної плазми: 1 - неодимовий лазер, 2 - збиральна лінза, 3 - світлофільтр, 4 - поворотна призма, 5 - вакуумна камера, 6 - мішень, 7 - кварцове вікно, 8 - ерозійний факел, 9 - збиральна лінза, 10 - вхідна щілина монохроматора, 11 - монохроматор, 12 - фотопомножувач, 13 - реєструючий пристрій, 14 - система відкачування, 15 - вентиль системи відкачування.

лазера та не пропусковий випромінювання ксенонової лампи. В вакуумній камері, куди випромінювання лазера вводилось через кварцове вікно, залишковий тиск повітря складав 3-12 Па.

Мішень знаходилася під кутом  $60^\circ$  до напрямку поширення лазерного променя в спеціальному рухомому

зажимі, що був прикріплений до верхньої стінки камери. Внаслідок властивості лазерного ерозійного факела орієнтуватись при розльоті перпендикулярно до поверхні мішені, а також внаслідок можливості незначного відхилення від цього напрямку випромінюючої частини плазми ближче до лазерного променя відбір випромінювання проводився під кутом  $30^\circ$  до поверхні мішені. Вибір таких умов відбору випромінювання зумовлений нагріванням плазмової хмаринки, заднім фронтом лазерного імпульсу [51].

Вакуумну камеру виготовлено із труби з нержавіючої сталі зовнішнім діаметром 290 мм і товщиною її стінки – 10 мм. Довжина труби рівна 270 мм, а з флянцями 300 мм. На камері встановлено вакуумний кран та вакуумне з'єднання для підключення іонізаційно-термопарного вакууметра “ВІТ-2”. До вакуумної системи відкачування входив форвакуумний насос “НВР-5Д”.

Реєстрація оптичних та часових характеристик випромінювання лазерної плазми проводилася за трьома каналами:

- монохроматор “МДР-2”, фотопомножувач “ФЭУ-106”, самописець “КСП-4”;
- “МДР-2”, фотопомножувач “ФОТОН”, осцилограф “С1-99”;
- “МДР-2”, електронний лінійний помножувач “ЭЛУ 14 ФС”, осцилограф “БЛОР-04”.

Випромінювання аналізувалося за допомогою монохроматора МДР-2 з дифракційною ґраткою на 1200 штр./мм в спектральній області 200-600 нм. Розділення монохроматора по довжинах хвиль складало 0,2 нм. Відбір випромінювання проводився з різних ділянок плазми лазерного факела за допомогою лінзи з фокусною відстанню 10 см. Помістивши лінзу на подвійній фокусній відстані від предмета у подвійному фокусі ми одержуємо обернене зображення факела, яке рівне йому. Вхідною щілиною монохроматора відбирається випромінювання з поперечного перерізу факела шириною 0,3 мм та висотою щілини (23 мм).

Переміщенням лінзи відбирається випромінювання з ділянок лазерного факела віддалених на різну відстань від мішені.

Таким чином, відбір випромінювання обмежується лише розмірами віконця вакуумної камери. Основні дослідження випромінювання проводилися із ядра факела, центр якого знаходився на відстані 2 мм від поверхні мішені та із області факела, яка була віддалена від поверхні на відстань 8 мм. Реєстрація усереднених за часом спектрів випромінювання здійснювалась з застосуванням фотопомножувача “ФЭУ-106” і самописця “КСП-4”. Система “ФЭУ-106” + “МДР-2” калібрувалась, що дозволяло вимірювати відносні інтенсивності спектральних ліній [52].

Дослідження імпульсного випромінювання з часовим розділенням на рівні 2-3 нс і тривалістю меншою за 1 мкс проводилось за допомогою електронного лінійного помножувача “ЭЛУ 14 ФС” та імпульсного осцилографа “БЛОР-04”. Більш тривалі імпульси випромінювання реєструвались з використанням імпульсного фотоелектронного помножувача “ФОТОН”, який був з’єднаний з осцилографом “С1-99”. Часове розділення в даному випадку не переважало 20 нс. Система “МДР-2” + “ФОТОН” також калібрувалась, що дозволяло отримувати інформацію про часовий хід та співставляти величини інтенсивності випромінювання різних спектральних ліній чи смуг.

Блоком живлення для фотопомножувача “ФЭУ-106” був високовольтний випрямляч (напруга до 2,2 кВ, струм до 10 мА), а для фотопомножувачів “ФОТОН”, “ЭЛУ 14 ФС” були використані спеціальні блоки живлення “ВС-22” та “ВС-23”.

## **5.2. Методика вимірювання інтенсивності випромінювання спектральних ліній.**

При описі випромінювання плазми найбільш вживаною є спектральна інтенсивність  $I(\lambda)$ . За допомогою монохроматора виділяється спектральний інтервал  $\Delta\lambda$  і



визначення інтенсивності в цьому інтервалі зводиться до визначення інтегралу:

$$\int_{\lambda}^{\lambda+\Delta\lambda} I(\lambda) d\lambda. \quad (1)$$

Тобто, потрібно встановити зв'язок між цією величиною і сигналом відповідного детектора - струмом фотопомножувача. Практично у всіх випадках інтенсивність випромінювання, яке заповнює апертуру монохроматора, можна приймати ізотропною. Тоді вираз для потоку випромінювання, що попадає в монохроматор, має наступний вигляд [53]:

$$F_{\text{вх}} = G \cdot w \cdot I, \quad (2)$$

де  $w$  - ширина вхідної щілини. Множник  $G$  враховує геометрію приладу і звичайно не залежить від довжини хвилі, а залежить від характеристик освітлювальної системи, апертури монохроматора та висоти вхідної щілини. Величину  $G$  можна розрахувати, однак на практиці більш надійними є значення, які одержують прямим калібруванням. Із монохроматора виходить потік випромінювання [53]:

$$F_{\text{вих}} = F_{\text{вх}} \cdot \eta(\lambda) \cdot S(\Delta\lambda), \quad (3)$$

де  $\eta$  - коефіцієнт пропускання монохроматора, що враховує повну втрату інтенсивності. Ширина вихідної щілини враховується в апаратній функції монохроматора  $S$ . Так як сигнал детектора пропорційний падаючому потоку випромінювання [53]:

$$R = \eta_d(\lambda) \cdot F_{\text{вих}}, \quad (4)$$

де  $R$  це сигнал детектора в амперах,  $\eta_d$  - чутливість детектора. Тоді загальний вираз для  $R$  можна записати так:

$$R = \eta_d(\lambda) \cdot G \cdot w \cdot I \cdot \eta(\lambda). \quad (5)$$

Величина  $S$  при правильно налаштованому монохроматорі рівна одиниці.

Для реєстрації спектрів сигнал детектора фіксують змінюючи довжину хвилі  $\lambda$  поворотом дифракційної решітки, при цьому, вимагається умова малості часу зміни довжини хвилі в порівнянні з часом наростання сигналу детектора. З допомогою осцилографа можна зареєструвати зміну інтенсивності спектральної лінії в часі зафіксувавши монохроматором певну довжину хвилі, щоправда, в цьому випадку потрібне значне часове розділення фотоелектронного помножувача та осцилографа.

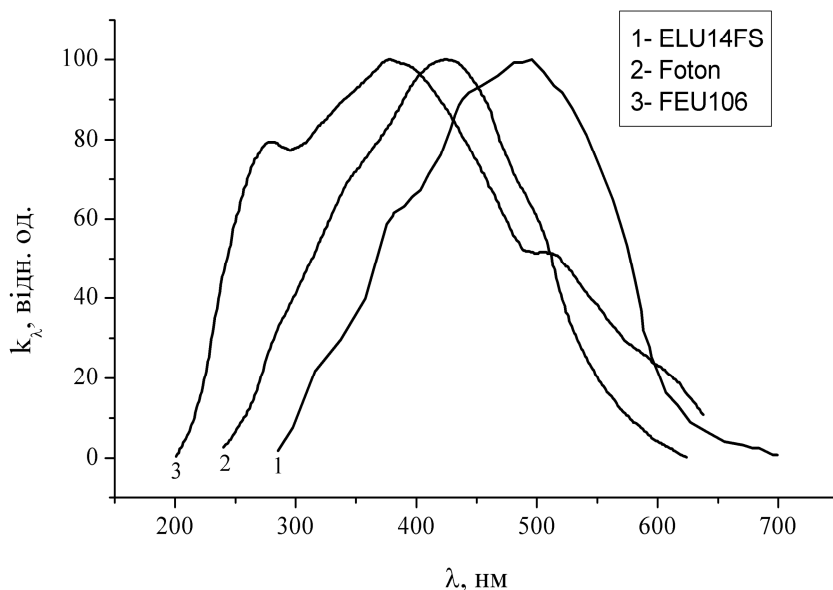
Точність вимірювання усередненої в часі відносної інтенсивності випромінювання спектральних ліній складала 5-10%, а відносна похибка осцилографічних вимірів не переважала 10%.

Таким чином, маючи можливість відбирати випромінювання з різних просторових ділянок лазерної плазми, є можливість її детального дослідження.

### **5.3. Калібрування чутливості апаратури для діапазону довжин хвиль, що досліджувався.**

Із виразу (5) випливає, що існують два основні методи проведення абсолютного чи відносного калібрування системи «монохроматор + детектор». Можна використати детектор з відомою чутливістю  $\eta_d(\lambda)$ , визначивши інші величини окремими вимірами, або використовуючи еталонне джерело з відомою спектральною інтенсивністю. В області ультрафіолету це проблематично через низькі інтенсивності випромінювання та поглинання, але їх можна розрахувати, якщо відомі інтенсивності ліній видимого спектра, які мають спільні нижні та верхні енергетичні рівні з ультрафіолетовими, а також відомі відношення імовірностей переходів цих спектральних ліній. Поглинання зменшують шляхом відкачування повітря з об'єму камери.

В наших експериментах можливо використати еталонні джерела: вольфрамову стрічкову лампу “СИ 8-200У” та



**Рис. 15.** Залежність відносної спектральної чутливості від довжини хвилі ( $k_\lambda(\lambda)$ ) для системи реєстрації на основі: фотоелектронного помножувача "ФОТОН" і монохроматора "МДР-2"; фотоелектронного помножувача "ФЕУ-106" та монохроматора "МДР-2", електронного лінійного помножувача ЭЛУ14ФС та монохроматора "МДР-2".

дейтерієву лампу “ДВС-25”, інтенсивність яких розраховують виходячи із закону Планка ( $I = f(\lambda, T)$ ). Калібрування системи «монохроматор + детектор» повинно проходити при абсолютно однакових умовах із експериментом для зменшення неточностей.

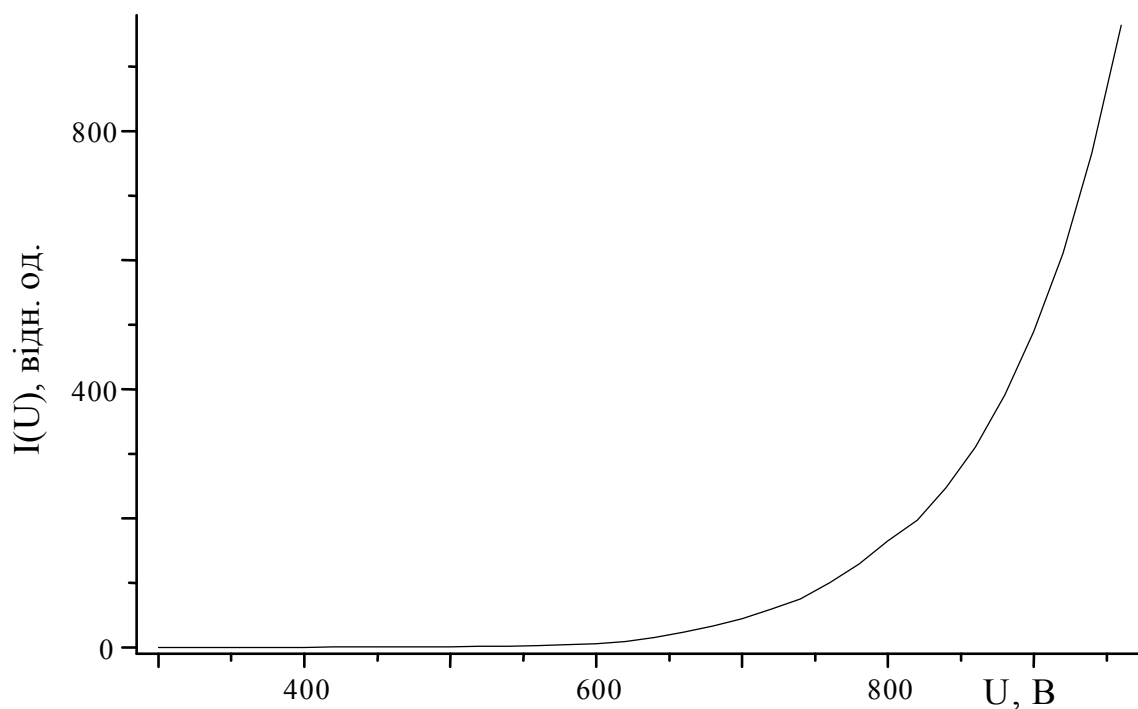
Криві, що представляють відносну спектральну чутливість установки приведені на рис. 15. Зшивка» кривих чутливості, знайдених використовуючи різні лампи, проводилась при  $\lambda=400$  нм. В спектральному діапазоні 200 - 400 нм для калібрування використовувався континуум випромінювання молекул водню чи дейтерію.

Фотоелектронний помножувач на сьогодні найбільш вживаний разом із дифракційним монохроматором: така система має високу роздільну здатність та чутливість, фотострум лінійно залежить від світлового потоку. Користуючись калібровальними кривими інтенсивності у відносних одиницях знаходять наступним чином:

$$I = R / k_{\lambda}, \quad (6)$$

де  $k_{\lambda} = \eta_d(\lambda) \cdot \eta(\lambda)$ , а добуток величин  $G$ ,  $w$ ,  $S$  вважається константою (зазвичай приймається за одиницю).

Для порівняння величин інтенсивності при різних довжинах хвиль приведенного вище прийому є достатньо.



**Рис. 16.** Залежність сигналу інтенсивності випромінювання від напруги живлення фотопомножувача для системи "ФЭУ-106" + "МДР-2".

Додаткову калібровку інтенсивності потрібно проводити для спектрів записаних при різних підсилюючих напругах фотопомножувача. В цьому випадку сигнал струму

фотопомножувача не залежить від довжини хвилі випромінювання і змінюється пропорційно з прокаліброваним сигналом.

Така калібровочна крива для усередненого по часу сигналу приведена на рис. 16.

Утворення плазми і випаровування матеріалу мішені при питомій потужності лазера вище ніж  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> проходить одночасно, а початок наростання сигналу випромінювання відповідає початку дії лазера, але така поведінка випромінювання можлива лише на невеликих відстанях до мішені [54].

Дослідження відтворюваності спектрів при багаторазовому опроміненні однієї і тієї ж точки мішені при різній частоті дії вказує на 20-30 % точність співпадіння. Також виявлено, що маса матеріалу, який випаровується з мішені, найбільша при низьких частотах дії лазерного випромінювання [55], крім того плазмова хмаринка повністю розходить до початку наступного імпульсу. Відтворюваність можна збільшити використовуючи для порівняння величину процентного внеску інтенсивності спектральної лінії в сумарну інтенсивність лінійчатого спектра лазерної плазми [56].

Крім неоднорідностей мішені на величину відносної інтенсивності випромінювання впливає і зміна умов розширення плазми внаслідок зміни динаміки її руху при утворенні кратера в поверхні мішені. Оскільки при часі лазерної дії  $\sim 1$  нс типова товщина абльованого шару знаходиться в області  $\sim 1$  мкм [57, 58], а шар забруднення та окислу видалається за 5 - 20 імпульсів, то з умови виникнення кратера на поверхні (глибина набагато більше діаметру) можна оцінити час квазістаціонарних умов відбору випромінювання - 25 хвилин. Цього достатньо для запису всього спектра.

Як показали попередні дослідження, спектр випромінювання в випадку лазерного ерозійного факела

складних сполук містить велику кількість спектральних ліній, які часто перекриваються [59]. Тому не лише для порівняння механізмів лазерної абляції сполук та їх складових при однакових умовах накачування але і для полегшення розшифровки спектра багатокомпонентних факелів необхідно досліджувати лазерну ерозію матеріалів чистих елементів. В більшості випадків характеристичні спектри випромінювання лазерного факела окремих елементів при питомій потужності лазера  $10^8 - 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> є лінійчастими і легко розшифровуються [60].

#### **5.4. Методика визначення відносних заселеностей збуджених енергетичних станів атомів та іонів та вимірювання електронної температури.**

Перед тим як приступити до викладу методики розрахунків потрібно відразу сформулювати основні необхідні умови справедливості використаних співвідношень. Це наявність термодинамічної рівноваги, ідеальність плазми та іонізаційно-рекомбінаційна рівновага. Головним з перерахованих факторів є сама можливість розглядати сукупність заряджених часток як плазму та малі порівняно з часом життя плазми часи термалізації. Можливість встановлення рівноважних умов в плазмі визначається електронною концентрацією ( $n_e$ ) та електронною температурою ( $T_e$ ) [61]. Значення концентрації електронів, що відповідає умовам наявності рівноважного стану в лазерному факелі (> 10%) найбільш просто оцінити по формулі [62]:

$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} (E_2 - E_1)^3 T_e^{1/2}, \quad (7)$$

де  $E_2 - E_1$  – енергетичний проміжок у межах якого визначається  $T_e$ .

Судячи з часу встановлення теплової рівноваги між електронами та решіткою ( $\sim 10^{-12}$  с), імовірності випромінювання збуджених атомів (до 10 фотон/нс),

інерційності теплового збудження, що особливо характерно для металів, малості енергії збудження ( $h\nu = 1,17$  eV) ерозійний факел повинен підлягати умовам локальної термодинамічної рівноваги [63].

В таких умовах має місце наступне співвідношення між заселеністю рівня та інтенсивністю спектральної лінії при переході  $m \rightarrow i$ , що передбачає однаковий вплив зовнішніх факторів на заселеності рівнів, які підлягають розподілу Больцмана:

$$N_m = \sum_i I_{mi}/A_{mi}h\nu_{mi}. \quad (8)$$

Із згаданого розподілу Больцмана випливає співвідношення:

$$kT_e = (E_m - E_n)/\ln(N_n g_m / N_m g_n), \quad (9)$$

яке має силу і у випадку багатокомпонентної плазми, де частинки різного виду пов'язані температурою та концентрацією електронів. Даний підхід дозволяє обминути визначення коефіцієнтів атомізації, іонізації, внаслідок довільності точки відліку.

Для використання формулу (9) зручно подати у вигляді [53]:

$$kT_e = \frac{E_2 - E_1}{\ln\left(\frac{I_1 A_2 g_2 \lambda_1}{I_2 A_1 g_1 \lambda_2}\right)}, \quad (10)$$

де  $E$  – енергія верхнього рівня,  $I$  – інтенсивність випромінювання,  $A$  – імовірність переходу,  $g$  – статвага рівня,  $\lambda$  - довжина хвилі. Похибка температури електронів за цією формулою згідно [53] залежить від точності визначення інтенсивності випромінювання та різниці енергій верхніх рівнів:

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{kT_e}{E_1 - E_2} \frac{\Delta(I_1/I_2)}{I_1/I_2}. \quad (11)$$

Для дослідження часової зміни  $T_e$  необхідно більш детально аналізувати умови у плазмі та енергетичну структуру атомів. Одержання адекватної інформації про параметри плазми вимагає враховувати гомогенність спектральних ліній з метою одержання однакової зміни та високої інтенсивності в інтервалі температур, що досліджується, самопоглинання та самообернення спектральних ліній в плазмі внаслідок її неоднорідностей, добиватися незначного, поряд з температурою, впливу на плазму нестійкостей та каналів заселення збуджених рівнів.

Для проведення поглибленого аналізу згідно виразу [64] виведено формулу для похибки визначення  $T_e$  при непрямим вимірюваннях [65]:

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{\sqrt{\left(\frac{\Delta(I_1/I_2)}{I_1/I_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A_2/A_1)}{A_2/A_1}\right)^2}}{\ln\left(\frac{I_1 \lambda_1 A_2 g_2}{I_2 \lambda_2 A_1 g_1}\right)}, \quad (12)$$

де  $\Delta T_e/T_e$  – відносна похибка визначення електронної температури;  $I_1/I_2$ ,  $\Delta(I_1/I_2)$  – відношення інтенсивностей та абсолютна похибка його визначення;  $A_2/A_1$ ,  $\Delta(A_2/A_1)$  – відношення імовірностей спектральних переходів та його абсолютна похибка. Стандартне відхилення за цією формулою 40 %, але його можна знизити підбором спектроскопічних констант та інтенсивностей.

Згідно формул (7), (12) та даними праці [61], неточності вимірювань можна знизити наступним чином. Для подолання негомогенності, впливу різних каналів заселення, вибору відповідного енергетичного проміжку, а також для зменшення похибки вимірювань згідно (12) накладається умова:



$$\ln(N_1/g_1) - \ln(N_2/g_2) \geq 1. \quad (13)$$

Таким чином, можна зменшувати енергетичний проміжок між верхніми рівнями до необхідних величин, досягаючи гомогенність та термалізацію, одночасно контролюючи точність експерименту. Через високі імовірності випромінювальних переходів для нижніх енергетичних рівнів та великі енергетичні проміжки між ними їх використовують для вимірювання високих температур або при іонізаційній нестійкості. Внаслідок малих енергетичних проміжків між верхніми рівнями, низьких імовірностей переходів, їх використовують для вимірювання низьких температур, при рекомбінаційній нестійкості.

Вплив самопоглинання та самообернення зменшується шляхом вибору спектральних переходів з спільним нижнім рівнем. Таким чином, неоднорідність плазми впливає однаково на обидві спектральні лінії і нею можна нехтувати.

Невиконання умови (13) вказує на можливість розширення використання описаної методики для визначення енергії збудження, яка в випадку вибіркового заселення певних збуджених станів при конкретному процесі дає інформацію про характерну енергію каналу заселення [69].

Більш точний метод визначення температури електронів та аналізу процесів в плазмі базується на побудові всього розподілу Больцмана. Сам вигляд розподілу дає можливість судити про наявність певного типу нестійкостей, коректно вибирати для визначення температури певні його участки.

Аналіз проводять привівши розподіл до лінійного вигляду:

$$\ln(N_j/g_j) = \ln(N_0/g_0) + E_j(1/kT_e) \quad (14)$$

Експериментально існує можливість виміряти заселеності  $j \geq 2$  енергетичних рівнів, одержуючи, таким

чином, перевизначену систему рівнянь з двома невідомими. Із всього набору розрахованих значень  $\ln(N_0/g_0)$  та  $1/kT_e$  найбільш наближеними до реальних будуть ті, що відповідають умові мінімуму виразу:

$$\sum_j |\Delta \ln(N_j/g_j)|^2, \quad (14)$$

де  $|\Delta \ln(N_j/g_j)| = |\ln(N_j/g_j) - \ln^*(N_j/g_j)|$  – різниця між експериментальним та розрахованим значенням логарифму заселеності. Причому ця різниця завжди має знаходитись в межах довірчого інтервалу заданого експериментом та точністю визначення заселеності. Якщо така умова не має місця то експериментальні точки розбиваються на групи в межах яких малість відхилення справджується. Після такої обробки даних похибка визначення величини  $T_e$  задається вже не виразами (11) та (12), а розкидом експериментальних точок відносно одержаної прямої, що в окремих випадках дає значення точності до 5%.

## 2.5. Методика визначення часу рекомбінації іонів в лазерному факелі.

Після закінчення дії лазерного імпульсу на мішень ерозійна плазма швидко остиває, введення енергії припиняється, а відводу сприяє випромінювання, теплопровідність та розліт лазерної плазми у вакуум. В щільній лазерній плазмі швидкість взаємодій ( $v_{вз}$ ) частинок спадає з ростом їхньої маси:

$$v_{вз}(e-e) \gg v_{вз}(e-A) \gg v_{вз}(A-A), \quad (16)$$

де  $e$  – електрони,  $A$  – іони, атоми, молекули, що викликає швидкий перерозподіл енергії в лазерній плазмі. В початкові моменти часу розліт ерозійного факелу одновимірний, але внаслідок взаємодій переходить до тривимірного, після чого довжина вільного пробігу частинок стає все меншою в порівнянні з характерним розміром плазми і починає

зростати лише після значного розширення плазми у вакуум. На певній стадії охолодження іонізаційна рівновага лазерної плазми порушиться, заселення енергетичних рівнів іде зверху вниз [66], а переріз реакції захоплення електрона іоном стає основним.

Тому основним механізмом заселення верхніх збуджених станів атомів чи іонів в лазерній плазмі, що розширюється в вакуум, є механізм діелектронної рекомбінації іонів. Надлишок енергії, що виділяється при таких реакціях, може передаватись сусідній частинці, або виходити у формі випромінювання. При цьому, електрон захоплюється на високорозташований енергетичний рівень, а пізніше, утворений збуджений іон чи атом під дією зіткнень з електронами, переміщується на більш низьколежачі енергетичні рівні. Наприклад:



Тут індекси в дужках означають: 0 – основний стан, \* - збуджений стан. Така ситуація зумовлена високою щільністю верхніх енергетичних станів, безвипромінювальні переходи між якими можливі при незначному обміні енергією взаємодіючих частинок.

Енергетичні рівні, які поділяють систему рівнів атома чи іона на частину з перевагою безвипромінювального механізму дифузії електронів по енергетичній осі вниз і частину з перевагою випромінювання називають *вузьким місцем рекомбінаційного потоку*.

Інтенсивність спектральних ліній, для яких імовірності спонтанного розпаду верхніх рівнів переважають імовірності їх розпаду за рахунок дезбудження атомів чи іонів визначають швидкість заселення цих рівнів із континууму. Тобто, швидкість рекомбінаційного потоку, має рекомбінаційну природу. Часовий хід інтенсивності рекомбінаційного випромінювання іона з зарядом  $Z$  задається швидкістю рекомбінації іонів з зарядом  $Z+1$ .

Нехтуючи дифузійними втратами швидкість розпаду концентрації іонів ( $N_i$ ), він описується рівнянням [66]:

$$dN_i / dt = -\alpha N_i n_e^2, \quad (18)$$

де  $\alpha$  - коефіцієнт рекомбінації, який залежить від заряду іона ( $Z$ ) і температури електронів ( $T_e$ ):

$$\alpha = 8,75 \cdot 10^{-27} Z^3 T_e^{-9/2}. \quad (19)$$

Із рівняння (18) випливає, що:

$$N_i(t) = N_i(0) \exp(-t / t_r), \quad (20)$$

де:

$$1 / t_r = \alpha n_e^2. \quad (21)$$

Таким чином, отримуємо, що інтенсивність спектральної лінії у випадку рекомбінаційного заселення енергетичних рівнів визначається співвідношенням:

$$I(t) = I(0) \exp(-t / t_r), \quad (22)$$

де  $I(0)$ —максимальна інтенсивність.

З вимірювання часового ходу інтенсивності спектральної лінії іона з зарядом  $Z$  можна визначити час рекомбінації ( $t_r$ ) іонів заряду  $Z+1$ . При цьому, час рекомбінації рівний тангенсу кута нахилу прямої, яка одержується при побудові залежності логарифму інтенсивності від часу:

$$t_r = \frac{\Delta t}{\Delta \ln(I(t) / I(0))}. \quad (23)$$

При постановці подібних експериментів великі тиски будуть зумовлювати труднощі з вимірюваннями через малі часи, при малих тисках збільшення  $t_r$  веде до необхідності проводити виміри на значній відстані, де густина атомів, які

випромінюють, мала. Якщо всі процеси в лазерному факелі не відбуваються рівномірно, то звичайно це відіб'ється і на процесі рекомбінації, пряма перетвориться на ламану, що дає додаткову інформацію про природу лазерної плазми.

Дослідити вплив кінетики реакцій в лазерному факелі на параметри лазерної плазми можна виходячи з наступних міркувань. При зменшенні енергії верхніх збуджених станів та рості енергетичної щільності між ними вплив рекомбінаційного заселення та реакцій типу  $e-A$  при низьких температурах електронів спадає, а швидкість радіаційного розпаду збільшується. Тривалість випромінювання набагато переважає часи життя атомів в збудженому стані і зростає при зменшенні енергії верхнього рівня. Тобто поряд з рекомбінацією заселеність енергетичного рівня з часом все більше визначається збудженням при зіткненнях.

Таким чином, спад інтенсивності випромінювання сповільнюється тим більше, чим більше енергетичних рівнів розташовано над даним, а час рекомбінації, знайдений з динаміки інтенсивності такого переходу, буде враховувати і перебіг ефективних реакцій в лазерній плазмі, що також спричиняють заселення даного рівня. Співставлення нахилів логарифмів інтенсивностей випромінювання, що відповідають переходам з різних збуджених станів з різними часами життя, даватиме інформацію про напрям потоку частинок за енергетичними рівнями.

### **5.6. Оцінки концентрації електронів в лазерній плазмі.**

З співвідношень (19) та (21) часу рекомбінації та коефіцієнта рекомбінації можна оцінити концентрацію електронів  $n_e$  по відомій температурі електронів, часу рекомбінації іонів з зарядом  $z$  [66]:

$$n_e = (8,75 \cdot 10^{-27} z^3 t_r T_e^{-9/2})^{-1/2}. \quad (24)$$

Похибка обчислень в цьому випадку визначається точністю визначення часу рекомбінації іонів та температури електронів.

По відомій часовій залежності електронної температури, використовуючи рівняння Саха, а також відношення інтенсивностей спектральних ліній атома та іона можна прослідкувати за зміною концентрації електронів в часі [53]:

$$n_e = 2 \frac{I_2 A_1 g_1 \lambda_2}{I_1 A_2 g_2 \lambda_1} \frac{(2\pi m k T_e)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{T_e}\right) \quad (25)$$

де індекс ведеться 2 відноситься до іона, 1- до атома,  $m$  - маса спокою електрона,  $k$ ,  $h$  - сталі Больцмана та Планка. Відлік енергії ведеться від основного стану атома. Зниженням потенціалу іонізації знехтувано внаслідок малих електронних температур в лазерному факелі в вибраному режимі роботи лазера.

Оскільки похибка задається неточністю вимірювань та самим значенням температури:

$$\frac{\Delta n_e}{n_e} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(I_1/I_2)}{I_1/I_2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A_2/A_1)}{A_2/A_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_e}{T_e} \left(\frac{3}{2} - \frac{E_2 - E_1}{T_e}\right)\right)^2}, \quad (26)$$

то її типове значення складає ~60%. При цьому для зниження похибок вимагається умова  $2,5T_e \geq E_2 - E_1 \geq 0,5T_e$ . Розглядаючи встановлення термодинамічної рівноваги за дуже короткий час в порівнянні з випромінюванням рівняння Саха завжди буде справедливе, хоча перехід від атома до іона здійснюється не прямо, а внаслідок багатьох зіткнень.

На практиці для визначення концентрації електронів за допомогою рівняння Саха рекомендується використовувати співвідношення:

$$n_e = 2 \frac{I_2 A_1 g_1 \lambda_2}{I_1 A_2 g_2 \lambda_1} 6,0436 \cdot 10^{21} T_e^{3/2} \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{T_e}\right) \quad (27)$$

Підставляючи у формулу (21) температуру електронів та енергію верхнього рівня в eВ, одержимо електронну концентрацію в  $\text{см}^{-3}$ .

## 6. Результати досліджень (приклад).

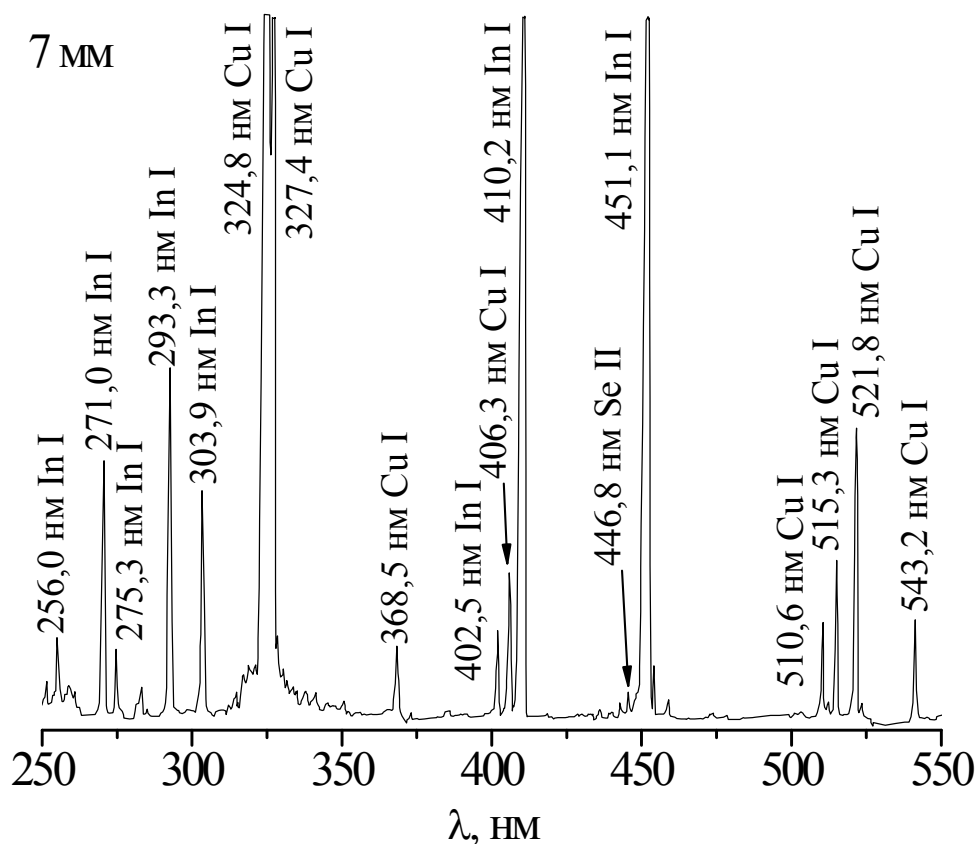
У цій частині описані результати дослідження лазерної плазми на основі сполук  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{CuSbSe}_2$ . Приведені спектри випромінювання та параметри лазерної плазми при різних відстанях від поверхні мішені і часова динаміка спектральних ліній лазерної.

### 6.1. Емісійні і часові характеристики лазерної плазми на основі сполук $\text{CuInSe}_2$ і $\text{CuSbSe}_2$ .

На рис. 17 приведено спектри випромінювання ерозійної плазми сполуки  $\text{CuInSe}_2$ . Лінійчате випромінювання спостерігалось на фоні неперервного випромінювання. Найбільш інтенсивною була спектральна лінія атома індію з довжиною хвилі 451,1 нм, її інтенсивність була прийнятою за одиницю, відповідно для атома міді максимальна інтенсивність складала 0,96 при довжині хвилі 521,8 нм. Як і очікувалось, найбільш інтенсивними були резонансні спектральні лінії атомів міді та індію. Спектральні лінії випромінювання атома міді розташовані по всьому спектру (219,9-546,3 нм), а індію у дещо вужчому спектральному діапазоні від 227,8 до 487,8 нм.

Спектральні лінії атома та іона селену також реєструвалися як слабкі лінії практично по всьому спектральному діапазону, який досліджувався. Іонна складова представлена в основному міддю та селеном. Характерним є наявність спектральних ліній іона  $\text{SeII}$  та відсутність інтенсивних іонних ліній  $\text{InII}$ . У спектрі випромінювання лазерної плазми на основі цієї сполуки проявляється випромінювання із зміщених станів атома міді. Найкраще переходи із зміщених станів атома міді

проявлялися в лазерній плазмі на основі чистої речовини міді [67].



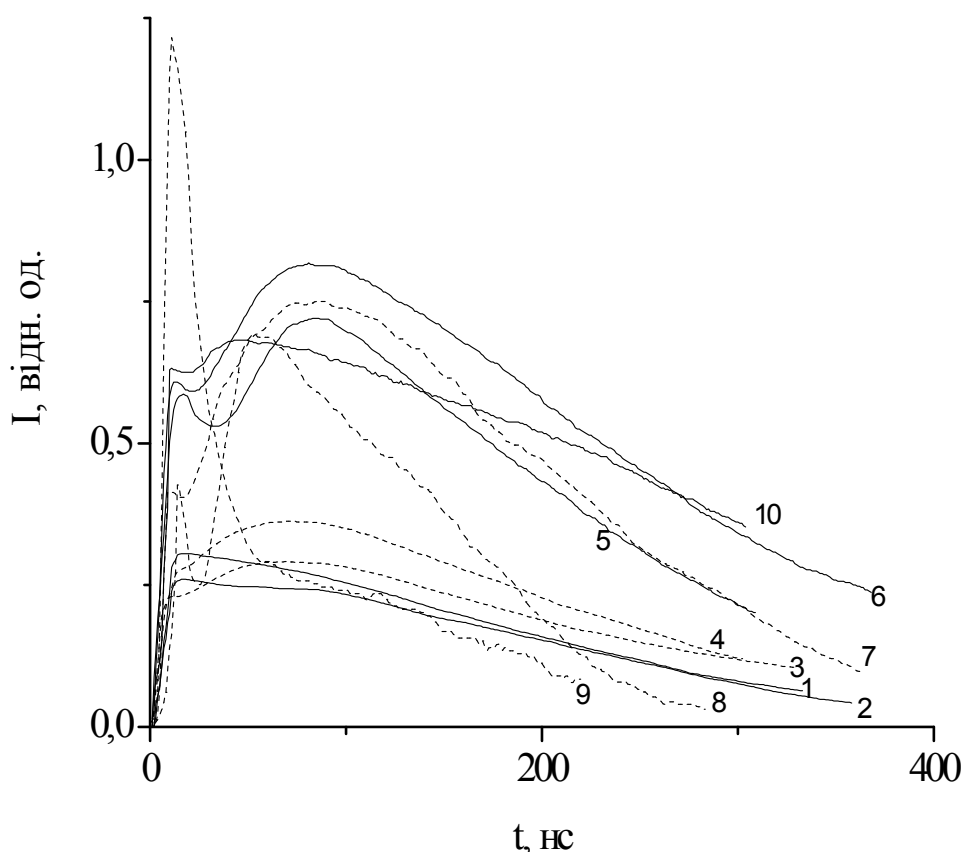
**Рис. 17.** Спектри випромінювання лазерної ерозійної плазми на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**.

Серед найбільш інтенсивних спектральних ліній, за якими можливо проводити діагностику лазерного факелу на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** (їх інтенсивність більше 20 % від найінтенсивнішої спектральної лінії), можна назвати наступні атомарні лінії: 324,8; 327,4; 521,8; 515,8; 515,3; 510,6 нм **CuI** та 410,2; 451,1 нм **InI** на відстані 1 мм від мішені, на відстані 7 мм від мішені – це спектральні лінії 221,6; 271,0; 324,8; 327,4 515,3; 521,8; 543,2 нм Cu I та 293,3; 303,9; 410,2; 451,1 нм **InI**.

З рис. 18 випливає, що осцилограми випромінювання характеризуються двома максимумами. Перший спостерігається при часі (10-14 нс) для індію і (13-18 нс) для міді, а другий при часах (56-85 нс) і (82-85 нс), відповідно.

Оцінена з цих даних середня швидкість руху першого





**Рис. 18.** Осцилограми випромінювання лазерної ерозійної плазми на основі  $\text{CuInSe}_2$  на відстані 1 мм від мішені: 1 - 521,8 нм  $\text{CuI}$ ; 2 - 515,3 нм  $\text{CuI}$ ; 3 - 410,2 нм  $\text{InI}$ ; 4 - 451,1 нм  $\text{InI}$ ; 5 - 327,4 нм  $\text{CuI}$ ; 6 - 324,8 нм  $\text{CuI}$ ; 7 - 303,9 нм  $\text{InI}$ ; 8 - 293,3 нм  $\text{InI}$ ; 9 - 271 нм  $\text{InI}$ .

максимуму частинок різних компонент плазми складає 83 і 63 км/с, відповідно, для індію і міді. Для другого максимуму швидкість відрізняється менше і складає 14 і 12 км/с для індію і міді.

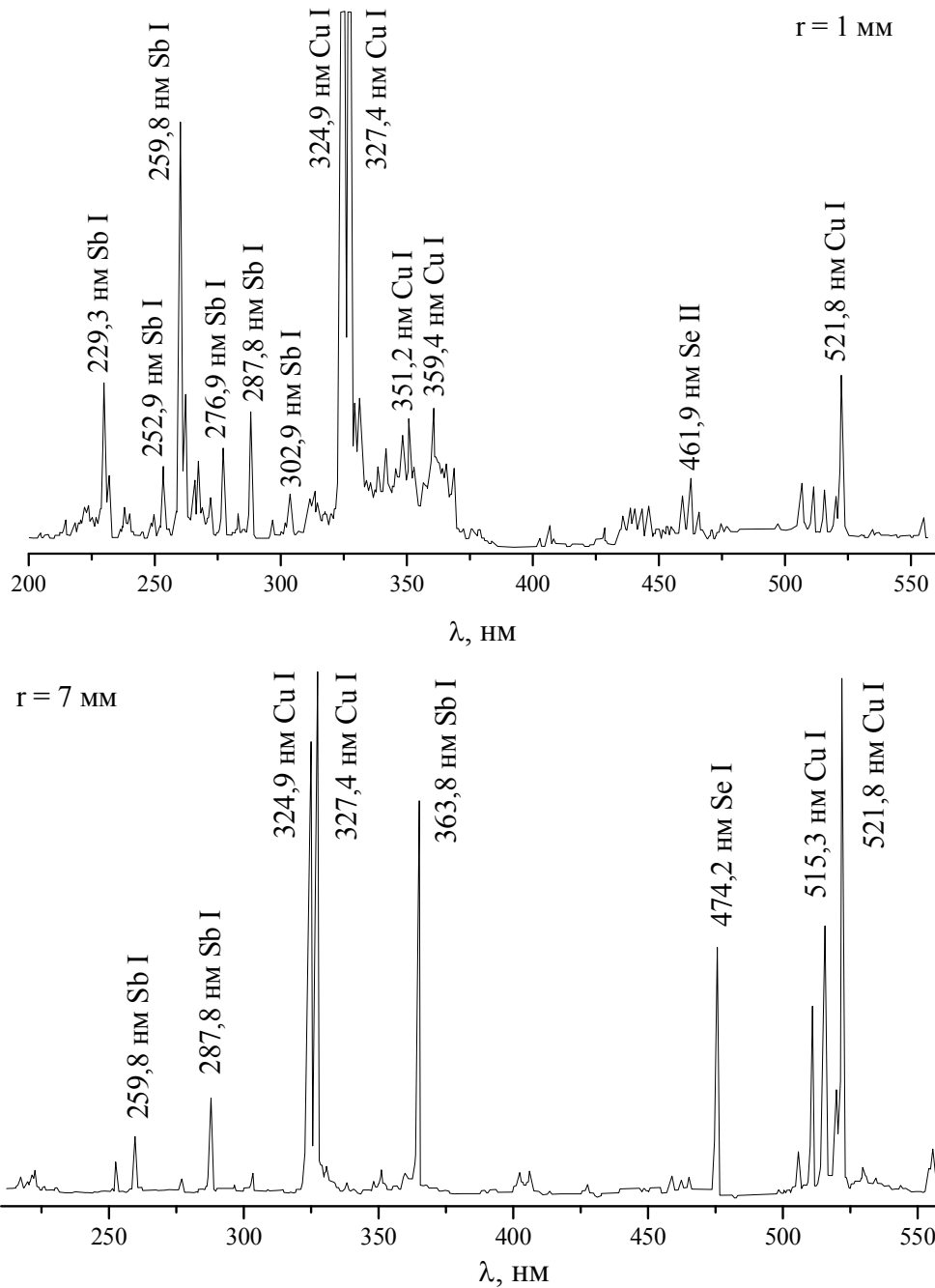
Випромінювання лазерного факелу на основі сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  визначалося спектральними лініями атомів та іонів міді, сурми і селену (див рис. 19). Інтенсивність випромінювання спектральних ліній селену в спектрах випромінювання різко зменшувалось із збільшенням відстані

від мішені, хоча на відстані 1 мм кількість таких спектральних ліній значно більша ніж для випромінювання сірки у випадку лазерної плазми аналогічної сполуки із сіркою [68]. Внесок випромінювання іонів селену дещо вищий вищий ніж атомів на відстані 1 мм від мішені, а на 7 мм, навпаки. На відміну від лазерної плазми на основі сполуки сіркою спостерігається заселення енергетичних рівнів не тільки поблизу вузького місця рекомбінаційного потоку, а і для енергій 4-5 еВ. Це говорить про утворення в лазерній плазмі не лише іонізованих атомів але і атомів в основному стані.

Таким чином, кількість фізичних процесів, які призводять до появи атомів та іонів в збуджених станах значно розширюється. Однією з імовірних причин такої поведінки може бути полегшене випаровування молекул та менша їх енергія дисоціації. Кращий прояв іонізованих часток у плазмі лазерного факела свідчить про меншу енергію іонізації **Se** в порівнянні з **S**. З огляду на те, що на відстані 7 мм від мішені домінує рекомбінаційний механізм утворення збуджених станів атомів халькогену в випадку обох мішеней, можемо говорити про відмінності в механізмах атомізації мішеней **CuSbS<sub>2</sub>** та **CuSbSe<sub>2</sub>**, що виявляється у відмінностях заселення енергетичних рівнів збуджених частинок на малих відстанях від мішені.

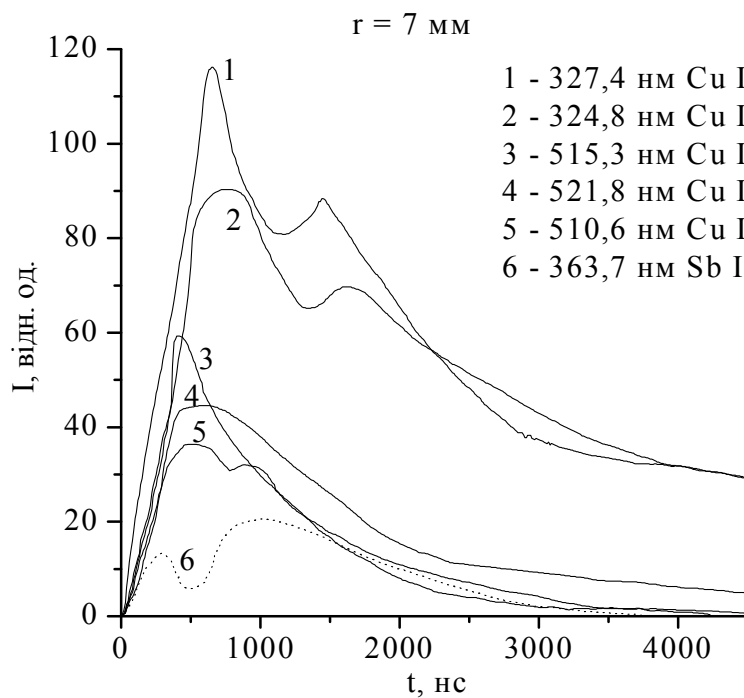
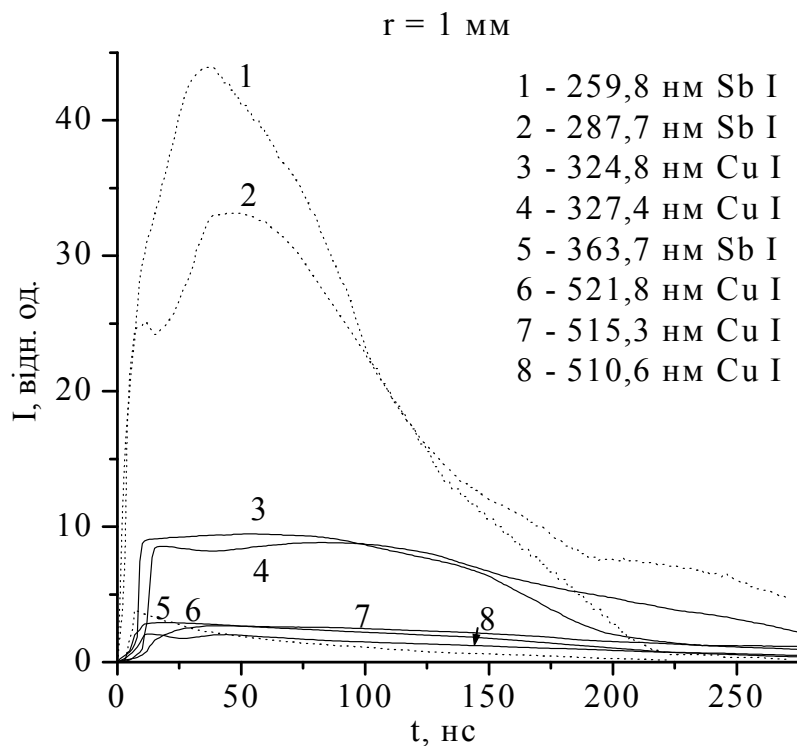
Діагностику лазерної плазми на основі сполуки **CuSbSe<sub>2</sub>** найбільш доцільно проводити за спектральними лініями **CuI** в видимій області, а в ультрафіолетовій області спектру за випромінюванням **SbI**. Найбільш інтенсивними атомарними спектральними лініями плазми лазерного факела на основі сполуки **CuSbSe<sub>2</sub>** при відстанях від мішені 1-7 мм є спектральні лінії 324,7; 327,4; 510,5; 515,3; 520,1; 521,8 нм **CuI**, 259,8; 287,7; 363,7 нм **SbI** та 474,2 нм **Se I**.

Для встановлення умов формування збуджених атомів лазерної плазми на основі сполуки **CuSbSe<sub>2</sub>** проводилося дослідження часових характеристик її випромінювання (Рис. 20). Осцилограми інтенсивності випромінювання спектраль-



**Рис. 19.** Спектри випромінювання лазерної плазми на основі сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  одержаний із поперечного перерізу плазмового факела товщиною 0,3 мм на відстані 1 та 7 мм від поверхні мішені.

них ліній містять два максимуми, як на відстані 1 так і 7 мм від мішені. Перший максимум спостерігався при часах



**Рис. 20.** Осцилограми інтенсивності випромінювання спектральних ліній атомів міді та сурми із лазерної плазми на основі сполуки  $\text{CuSbSe}_2$ , одержані із поперечного перерізу плазмового факелу товщиною 0,3 мм на відстані 1 мм та 7 мм від поверхні мішені.

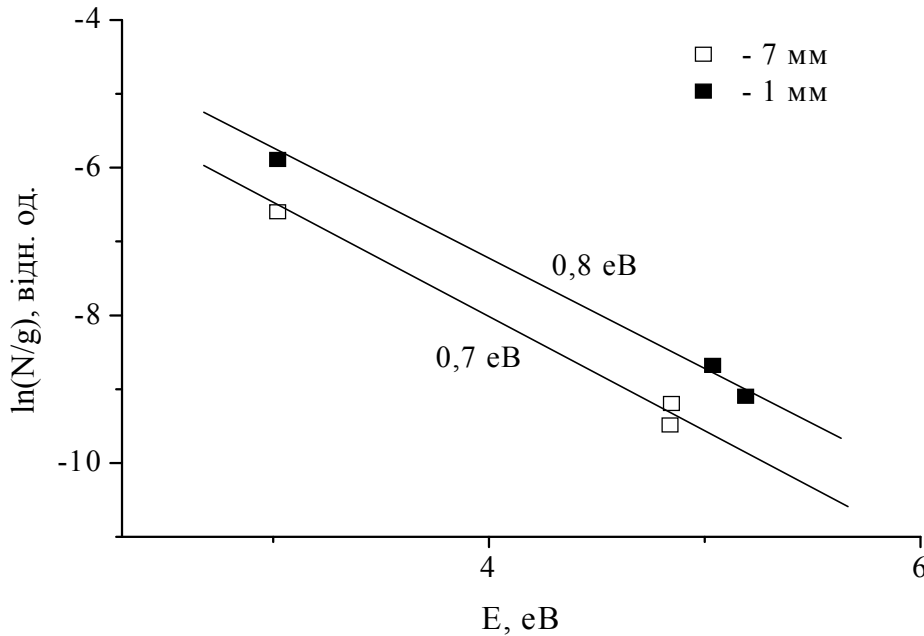
7-9 нс (**Sb**), 10-15 нс (**Cu**) (1 мм); 295 нс (**Sb**), 425-650 нс (**Cu**) (7 мм), а другий при часах майже в два рази більших 35-39 нс (**Sb**), 40-80 нс (**Cu**) (1 мм); 990 нс (**Sb**), 950-1625 нс (**Cu**) (7 мм). На відстані 1 мм від мішені другий максимум на осцилограмах був найвищий для випромінювання атомів сурми та низькоенергетичних станів атомів міді. При цьому сурма, судячи з осцилограм, знаходиться на передньому фронті та в центрі лазерного факела, а мідь на його периферії. На відстані 7 мм від мішені найбільш тривалим було випромінювання для низькоенергетичних станів атомів міді, а перший максимум на осцилограмах найвищий для всього випромінювання міді. На цій відстані на передньому фронті плазми знаходиться вже мідь. Випромінювання сурми найкраще виражено у другому максимумі. Це вказує на важливу роль газодинамічних процесів для формування концентраційного профілю частинок плазми, розшарування та поступового перемішування плазми при поширенні.

Осцилограми випромінювання відрізнялись від відповідних даних для лазерної плазми чистої міді та сполуки **CuSbS<sub>2</sub>**, що, вірогідно, зумовлено внеском дисоціативних процесів при атомізації речовини багатокomпонентної мішені та особливостями руйнування однокомпонентної мішені при формуванні просторового розподілу частинок плазми та її параметрів. Крім того, для частинок різної маси по різному проявлятиметься взаємодія із молекулами залишкового газу в вакуумній камері.

## **6.2. Параметри лазерної плазми на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>**.**

З рис. 21 випливає, що температура електронів змінюється з відстанню 1-7 мм незначно (від 0,7 до 0,8 еВ). Збільшення електронної температури при поширенні лазерної плазми можна пояснити впливом газодинаміки розширення на параметри плазми. Якщо на близьких відстанях лазерна плазма розширюється, то на великих,

навпаки, поступово стискається через накопичення частинок біля фронту ударної хвилі, який поступово зменшує швидкість руху лазерної плазми. Тому основна маса матеріалу буде з часом його наздоганяти. Із газових законів випливає, що температура при таких умовах буде зростати.



**Рис. 21.** Температура електронів в лазерній плазмі на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>**.

Концентрація електронів на відстані 1 мм від мішені в лазерній плазмі на основі сполуки **CuInSe<sub>2</sub>** складає  $2,8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , що вище ніж у відповідної сполуки із сіркою ( $2,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [63]). Основною причиною цього є відмінності в енергії атомізації даних сполук та менша енергія іонізації атомів селену, оскільки відомо, що енергія розриву зв'язків із сіркою вища ніж енергія розриву зв'язків із селеном, що відображається також і на величині забороненої зони сполук селенідів та сульфідів.

Збільшення температури при поширенні плазми викликане впливом газодинаміки розширення на параметри плазми: якщо на близьких відстанях плазма розширюється, то на великих, навпаки, поступово стискуватиметься через

накопичення частинок біля фронту ударної хвилі. Вивчення параметрів та просторових характеристик плазми дає необхідну інформацію про її енергетичний та компонентний склад.

Температура електронів для лазерної плазми на основі сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  змінюється з відстанню 1-7 мм незначно від 0,62 до 0,86 eV.

Маючи значення електронної температури та часів рекомбінації було проведено розрахунок концентрації електронів. Концентрація електронів на відстані 1 мм від мішені в лазерній плазмі на основі сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  складала  $1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , що вище ніж на відстані 7 мм від мішені ( $8,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Основною причиною цього є розширення лазерної плазми, оскільки температура електронів на таких відстанях від мішені буде зумовлена формуванням ударної хвилі, що приводить до незначного зменшення, та знову, до росту температури.

## 7. Порядок виконання роботи

1. Згідно рис. 14 перевірити чи наявні всі елементи експериментальної установки.
2. Перевірити охолодження голівки неодимового лазера. Включити насос подачі води зовнішнього контуру охолодження, а потім насос подачі води внутрішнього контуру охолодження голівки лазера.
3. Перевірити в робочому режимі блоку охолодження на герметичність на протязі 5 хв.
4. Перевірити заземлення блоку живлення неодимового лазера та блоку живлення модулятора добротності **МГИН-5**, **СУМ-7**, **БР - 1**, **БЗ-1**. Виставити мінімальне значення напруги за допомогою перемикача «напряжение накопителя» блоку «СУМ 7». Встановити перемикачем «задержка» значення 3,5. Встановити перемикач «частота» у значення «одиначне».
5. Включити перемикач «сеть» блока «БЗ-1» на цьому ж блоці включити високу напругу при цьому світлові індикатори на блоці «БЗ-1» і «БР-1» повинні відповідати положенню

включено. Ввімкнути перемикач «сеть» блоку **МГИН-5** і прогріти на протязі 5 хв., включити перемикач «високе» при цьому світлові індикатори на блоці повинні відповідати положенню включено.

6. На блоці «**СУМ-7**» встановити робоче значення напруги і робочу частоту слідування імпульсів. Якщо потрібно працювати в режимі вільної генерації блок «**МГИН-5**» повинен бути вимкнений.
7. Записати оглядовий спектр випромінювання лазерної плазми.
8. Замінивши фотопомножувач **ФЭУ-106** на імпульсний **ФЭУ ФОТОН** і використовуючи осцилограф **БЛОП-04** дослідити динаміку інтенсивності спектральних ліній лазерної плазми на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>**.

## **8. Контрольні запитання**

1. Яку роль відіграють тонкі плівки на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>** у виробництві сонячних батарей?
2. Які методи отримання тонких плівок на основі сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>** відомі на даний час?
3. Які переваги має метод імпульсного лазерного напилення над іншими методами при отриманні тонких плівок?
4. Які параметри визначають отримання тонких плівок?
5. Які шляхи оптимізації і контролю процесу лазерного напилення?
6. Який зв'язок між параметрами лазерного факелу та якістю плівок, одержаних лазерним напиленням.
7. Опишіть фізико-хімічні властивості сполук **CuInSe<sub>2</sub>** і **CuSbSe<sub>2</sub>**.
8. Яким чином можна визначити параметрів лазерної плазми?
9. Згідно якої формули визначається час рекомбінації іонів у лазерній плазмі?
10. Охарактеризуйте формулу Саха.

## **9. Перелік літератури**

1. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. М.: Мир, 1981. 638с.
2. Воздействие лазерного излучения на материалы / Арутюнян Р. В., Малюта Д. Д., Себрант А. Ю., Баранов В. Ю., Большов Л. А. М.: Наука, 1989. 355 с.
3. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 301-333.



4. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов. М.: Мир, 1986. 504 с.
5. Vodnar I. V., Gremenok V. F. OPTICAL PROPERTIES OF FILMS OF THE TERNARY COMPOUND  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  // Journal of Applied Spectroscopy, 2007, Vol. 74, No. 1, P. 90-94.
6. Гусейнов А.Г., Тагіров В.И., Хосин Заак, Джамель Дсббаш, Талыбова Д.А. ВИНТИ “Депонированные научные работы”, 1990, №9, С.141.
7. Vertsimakha Ya., Lutsuk P., Lytvyn O., Gashin P. Features of photovoltaic and optical properties of  $\text{CuInSe}_2$  films prepared by flash evaporation // Ukr. J. Phys. 2007, V.52, N.4, P.399-405.
8. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., Мир. 1966.
9. Зарецкая Е.П., Викторов И.Д., Гременок, В.Ф., Мудрый Д.В. Получение кристаллов и пленок  $\text{CuInS}_x\text{Se}_{1-x}$  и исследование их свойств // Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 2, С. 17-23.
10. А.Г. Гусейнов, Д.А. Талыбова, Заак Хосин, Деббаш Джамель. Излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда в  $\text{CuInSe}_2$ . ВИНТИ “Депонированные научные работы”, 1991, № 1472-Аз, с. 6.
11. Aissaoui O., Mehdaoui S., Béchiri L., Benabdeslem M., Benslim N., Amara A., Mahdjoubi L., Nouet G. Synthesis and material properties of CU-III-VI2 chalcopyrite thin films // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007, V.40, P.5663–5665.
12. Боднар И.В., Гременок В.Ф., Николаев Ю.Л., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Теруков Е.И. Фоточувствительность тонкопленочных структур на основе тройных полупроводников  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  // Письма в ЖТФ, 2007, Т. 33, Вып. 3, С.32-38.
13. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973.
14. Ivanov V. A., Viktorov I. A., Gremenok V. F., Zaretskaya E. P., Vodnar I. V. Photoelectric properties of p- $\text{CuInSe}_2$  CRYSTALS // Journal of Applied Spectroscopy, 1997, V.64, N.1, P. 136-139.
15. Жузе В. П., Сергеева В. М., Полупроводниковые соединения с общей формулой  $\text{ABX}_2$ . // ЖТФ. -1958. Т.28. №10. -С. 2093-2096.
16. Авилов А. С., Имашов Р. М., Пинскер З. Г. Кристаллическая структура  $\text{CuInSe}_2$ . // Кристаллография. -1972. Т.17. №2. -С. 281- 284.
17. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник под ред. Новоселовой А. В. -М.: Наука.- 1979, 280с.
18. Kazmerski L., Ireland T., White F., Cooper A. The performance of copper – ternary based thinfilm solar cells. // Conf. Rec. 13 th IEEE Photovolt. Spec. Conf., Washington, PC. New York, 1978, №5. -P.184.
19. Tell B., Shay J., Kasper H., Electronic Structure of  $\text{AgInS}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ . // Phys. Rev. B. - 1973. №10. -P. 4485-4489.

- 20.Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. - М.: Мир. -1988, 307с.
- 21.Christina Hack. Homoepitaxie der Verbindungshalbleiter CuInS<sub>2</sub> und CuInSe<sub>2</sub>; Dis. doktor-ingenieur; 04.04.2003 // - Erlangen, 2003. – P. 181.
- 22.Hörig W., Neumahn H., Sobotta H. The optical properties of CuInSe<sub>2</sub> thin film. // T. Solid. Films. -1978. V. 48. №1. -P. 67-72.
- 23.Качер И.Э., Шуайбов А.К., Риган М.Ю., Дащенко А.И. Оптическая диагностика лазерного испарения поликристаллического соединения CuInS<sub>2</sub>. // Теплофизика высоких температур. -2001. Т.10. №10. –С. 987-989.
- 24.Мальсагов А. У. Исследование электрофизических свойств соединений CuGaSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuAsSe<sub>2</sub> в твердом и жидком состояниях. // ФТП. -1970. Т.4. №8. -С. 1417-1422.
- 25.Geyer T.J., Weimer W.A. Parametric effects on plasma emission produced during excimer laser ablation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> // Applied Spectroscopy. -1990. -V. 44, № 10. -P. 1659-1664.
- 26.Шуайбов А. К., Шимон Л. Л., Дащенко А. И., Качер И. Э., Чучман М. П. Спектроскопическая диагностика лазерного распыления мишеней из сурьмы и кристаллов CuSbS<sub>2</sub>. Тезисы докладов III международной научно-технической конференции “Фундаментальные и прикладные проблемы физики”. Саранск: Морд. гос. пед. ин-т, 2001. С. 31.
- 27.Всесоюзная конференция “Тройные полупроводники и их применение”. Тезисы докладов. Кишинев: Штиинца, 1979. 243 с.
- 28.VII всесоюзная конференция по химии, физике и техническому применению халькогенидов. Тезисы докладов. Ужгород: Изд. УжГУ, 1988. Ч. 1-3. 413 с.
- 29.Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок. // УФН. -1998. -Т. 168, № 10. -С. 1083-1116.
- 30.Головей М.И., Ткаченко В.И., Риган М.Ю., Стасюк Н.П. Диаграмма состояния системы Cu<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в области существования соединения CuSbSe<sub>2</sub>. // Неорганические материалы. -1990. -Т. 26, №5. -С. 933-934.
- 31.Получение и свойства сложных полупроводников: Тематический научно-технический сборник. -1991. -Киев: УМК ВО. 148 с.
- 32.Lade R. J., Claeysens F., Rosser K. N., Ashfold M. N. R. 193-nm laser ablation of CVD diamond and graphite in vacuum: plume analysis and film properties. // Appl. Phys. A. -1999. -V. 69. -P. S935-S939.
- 33.Ohkubo I., Matsumoto Y., Ueno K., Chikyow T., Kawasaki M., Koinuma H. Synthesis of epitaxial Y-type magnetoplumbite thin films by

- quick optimization with combinatorial pulsed laser deposition. // Journal of Crystal Growth. -2003. -V. 247. -P. 105-109.
34. Иванов А. Ю., Скворцов Г. Е. Испарительный режим лазерного воздействия на поверхность. // Письма в ЖТФ. -2000. -Т. 26, Вып. 15.-С. 65-71.
35. Chu S. S., Grigoropoulos C. P. Determination of Kinetic Energy distribution in a Laser-Ablated Titanium Plume by Emission and Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. // Journal of Heat Transfer. -2000. -V. 122. -P. 771-776.
36. Wolf P. J. Time-integrated optical emission studies of plumes generated from laser ablated germania glass. // J. Appl. Phys. -1994. -V. 76, № 3. -P. 1480-1486.
37. Бураков В. С., Савастенко Н. А., Тарасенко Н. В. Образование химических соединений в лазерной плазме. // Журнал прикладной спектроскопии. -1999. -Т. 66, №1. -С. 109-115.
38. Каск Н. Е., Мичурин С. В., Федоров Г. М. Фрактальные структуры в лазерном факеле. // Квантовая электроника. -2003. -Т. 33, № 1. -С. 57-68.
39. Kovaleski S. D., Gilgenbach R. M., Ang L. K., Lau Y. Y., Lash J. S. Electron beam ablation versus laser ablation: plasma plume diagnostic studies. // Applied Surface Science. -1998. -Issue 127-129. -P. 947-952.
40. Camps E., Escobar-Alarcon L., Haro-Poniatowski E., Fernandez-Guasti M., Camacho-Lopez M. A. Interaction of two laser ablation plasmas. // Superficies y Vacío -2002. -V. 14. -P. 21-25.
41. Eric F. Rexer, Mukesh P. Joshi, Robert L. DeLeon, P. N. Prasad, J. F. Garvey. A reactive laser ablation source for the production of thin films. // Review Of Scientific Instruments. -1998. -V. 69, № 8. -P. 3028-3031.
42. Jelinek M., Laneok J., Jastrabik L., Soukup L., Simeekova M., Zelinger Z. Laser deposition of  $CN_x$  films combined with RF and hollow cathode discharges. // Superficies y Vacío. -1999. -V. 9. -P. 303-305.
43. Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Peres M., Monteiro T., Correia M.R., Sobolev N.A. Оптические и структурные свойства наностержней  $ZnO$ , полученных методом импульсного лазерного напыления без катализатора. // Журнал технической физики. -2009. -Т. 79, Вып. 11. -С. 45-49.
44. Shen W. P., Kwok H. S. Crystalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition. // Appl. Phys. Lett. -1994. -V. 65, №17. -P. 2162-2164.
45. Буримов В.Н., Жерихин А.Н., Попков В.Л. Импульсное лазерное напыление тонких пленок  $In_xGa_{1-x}As$ . // Квантовая электроника. -1996. -Т. 23, № 1. -С. 73-75.

46. Жвавый С. П., Зыков Г. Л. Численное моделирование динамики фазовых переходов в теллуриде кадмия при наносекундном лазерном воздействии. // Изв. вузов. Приборостроение. -2006. -Т. 49, № 9. -С. 19-24.
47. Nemes P., Frumar M. Chalcogenide-based amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition. // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. -2003. -V. 5, № 5. -P. 1047-1058.
48. Можаяев П.Б., Овсянников Г.А., Сков Й.Л. Влияние параметров лазерного распыления на ориентацию буферного слоя оксида церия на сапфире и свойства сверхпроводящей пленки  $YBa_2Cu_3O_x$ . // Журнал технической физики. -1999. -Т. 69, Вып. 2. -С. 119-123.
49. Варлашкин А.В., Красносвободцев С.И., Чухаркин М.Л., Снигирев О.В., Цикунов А.В., Шабанова Н.П. Напыление гладких пленок ВТСП твердотельным АИГ :  $Nd^{3+}$ -лазером. // ЖТФ. -2007. -Т. 77, Вып. 5. -С. 127-129.
50. Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Wenzel C., Bartha J.W., Filippova E.O. Characterization of erosion plume after ablation of copper and tantalum targets by Excimer laser irradiation. // Journ. Appl. Phys. -2003. -V.94, №5. -P.3612-3625.
51. Wang H., Salzberg A. P., Weiner B. R. Laser ablation of aluminum at 193, 248, and 351 nm // Appl. Phys. Lett. 1991, Vol. 59, № 8, P. 935-937.
52. Шуайбов О.К., Опачко І.І., Качер І.Е., Чучман М.П. Лазерні джерела випромінювання та їх застосування в мікроелектроніці. Ужгород: Говерла, 2009. 234 с.
53. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгрена. Москва: Мир, 1971. 552 с.
54. Минько Л. Я., Насонов В. И., Романов Г. С., Станкевич Ю. А., Чумаков А. Н. Динамика испарения и начального эрозионного плазмообразования при воздействии квазинепрерывного лазерного излучения на металлы // Инженерно-физический журнал. 1994. Т. 66, № 4. С. 448-452.
55. Журавлева В. И., Янковский А. А. Стабильность условий возбуждения атомных спектров в плазме, полученной при воздействии лазерного излучения на медные сплавы // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65, № 3. С. 319-321.
56. Wolf P. J. Time-integrated optical emission studies of plumes generated from laser ablated germania glass // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 76, № 3. P. 1480-1486.

- 57.Калитеевская Н. А., Сейсян Р. П. Фотоабляция тонких пленок оксида индия под действием импульсного излучения ArF эксимерного лазера // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, Вып. 5. С. 18-21.
- 58.Калитеевская Н. А., Коньков О. И., Тербунов Е. И., Сейсян Р. П. Исследование порога абляции для аморфных алмазоподобных пленок под действием излучения ArF эксимерного лазера // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, Вып. 23. С. 11-16.
- 59.Шуаилов А. К., Шимон Л. Л., Чучман М. П. Оптические характеристики лазерной плазмы кадмия и слоистого кристалла  $CdAl_2Se_4$  // Журнал технической физики. 2001. Т. 71, Вып. 5. С. 83-89.
- 60.Шуаилов А. К., Шимон Л. Л., Дащенко А. И., Чучман М. П. Оптические характеристики и параметры плазмы лазерного факела с поверхности цинка // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39, № 4. С. 665-667.
- 61.Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. -Москва: Наука, 1982. -375 с.
- 62.Kenneth J. Grant, Georg L. Paul. Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas. // Applied Spectroscopy. - 1990. -V. 44, № 8. -P. 1349-1354.
- 63.Шуаилов О. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л., Качер І. Є. Дослідження оптичних характеристик та параметрів лазерної плазми полікристалічної шихти  $CuInS_2$  та її складових // Український фізичний журнал. -2003. -Т. 48, № 3. -С. 223-231.
- 64.Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. - Ленинград: Наука, 1974. -108 с.
- 65.Шуаилов А. К., Чучман М. П., Шимон Л. Л. Эволюция лазерной эрозионной плазмы сурьмы // Теплофизика высоких температур. -2004. -Т. 42, № 3. -С. 353-359.
- 66.Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. -1990. -Новосибирск: Наука. 143 с.
- 67.Чучман М.П., Шуаилов А.К. Утворення збуджених атомів міді та срібла в лазерній плазмі // Український фізичний журнал. 2008, Т.53, №8. С.772-778.
- 68.Шуаилов А. К., Чучман М. П., Дащенко А. И. Спектроскопическая диагностика лазерной эрозионной плазмы на основе поликристаллов  $CuSbS_2$  // Оптика и спектроскопия. -2004. -Т. 97, № 4. -С. 674-680.

## Лабораторна робота - 4.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТЛІЮЧОГО РОЗРЯДУ В ПОВІТРІ НАД ПОВЕРХНЕЮ ДИСТИЛЬОВАНОЇ ВОДИ**

**1. Мета роботи.** Ознайомити студентів з основними застосуваннями і станом досліджень тліючого розряду атмосферного тиску над поверхнею дистильованої води, методикою і технікою дослідження характеристик тліючого розряду з водяним катодом, а також просторовими, електричними і оптичними характеристиками цього типу розряду над поверхнею дистильованої води.

**2. Необхідні прилади і пристрої.** Розрядна комірка з катодом на основі дистильованої води, монохроматор МДР2 з дифракційною решіткою 1200 штр./мм, фотопомножувач ФЭУ-106, підсилювач постійного струму У5-9, система автоматичної реєстрації спектрів випромінювання на базі аналогово-цифрового перетворювача та ЕОМ «Pentium-2», цифрова фотокамера з розділенням 10 мегапікселів, кіловольтметр (С-196) та міліамперметр М906.

**3. Теоретичні відомості, необхідні для виконання лабораторної роботи.** Значна зацікавленість до тліючих розрядів з рідинними електродами зумовлена їх широким використанням в технологіях нанесення теплозахисних, антифрикційних, діелектричних і протикорозійних покриттів, а також для нагрівання металів в електролітах [1,2]. За останні роки визначились нові перспективні напрямки застосування розрядів з рідинними неметалевими електродами в плазмохімії та мікроелектроці, зокрема – це синтез наноструктур металів і їх оксидів [3,4]. До переваг цього типу розряду належить і можливість його запалювання в повітрі при атмосферному тиску при невеликих робочих напругах.

Проте на даний час фізика розрядів між твердим металевим і рідинним електродами досліджена мало, відсутня загальноприйнята термінологія, а повний теоретичний опис цих розрядів теж відсутній. Експериментальні дослідження показали, що за зовнішніми проявами розряди з рідинними електродами близькі до розрядів з твердими електродами, але вони характеризуються специфічною прикатодною областю.

### 3.1. Загальні питання фізики тліючого розряду в газі між твердим і рідинним електродами

До особливостей запалювання тліючого розряду між металевим і електролітним електродами відноситься дія електричного поля на електроліт, вплив сил поверхневого натягу і тяжіння.

Принципова схема запалювання електричного розряду між металевим і електролітним електродами включає діелектричну ванну, яка заповнена водою або розчином електроліту. На її дні розміщена металева пластина, сполучена з від'ємною клемою джерела живлення розряду. Верхній металевий електрод може переміщатись і приєднується до додатної клеми джерела живлення [1].

При накладанні на розрядний проміжок електричного поля виникала сила  $f_E$ , яка діє на заряди розподілені по поверхні рідини. Ця сила направлена по зовнішній нормалі до поверхні рідини і рівна  $f_E = \sigma E$  ( $\sigma = \epsilon \epsilon_0 E/2$  – поверхнева густина зарядів),  $f_E = \epsilon \epsilon_0/2 E^2$ . Ця сила намагається підняти рідину вгору. Сили ж поверхневого натягу:

$$f(\Theta) = \Theta(1/r_1 + 1/r_2), \quad (1)$$

і сила тяжіння  $f_p = \rho g$  протидіють підйому рідини та викривленню її поверхні. В результаті дії цих трьох сил формується геометрія поверхні рідини, у вигляді пологого горба з центром напроти металевого електрода. При

збільшенні напруги між цими електродами виникає електричний пробій.

Напруга пробою сильно залежить від розмірів металевго анода і зменшується при збільшенні діаметра верхнього електрода (**d**) при малих міжелектродних віддальах, що пояснюється наступним чином: при збільшенні **d** площа поверхні рідини та її радіус кривизни збільшуються, тому сили поверхневого натягу зменшуються, а висота підйому рідини зростає.

Таким чином, зниження напруги пробою при зростанні величини **d** пояснюється зменшенням міжелектродної відстані (**l**) в момент запалювання розряду. При великих значеннях діаметра верхнього електрода і зростанні **d** величини напруги і струму прямують до своїх граничних значень.

Пробій при атмосферному тиску повітря визначається фотоіонізацією газу, а  $\gamma$  – процеси на катоді є несуттєвими (як і для іскрового розряду).

Вольт-амперні криві для тліючого розряду з електролітним катодом розміщені нижче залежності  $U = U(l)$  для двох металевих електродів в газі, що можливо пояснити нестійкістю поверхні електроліту в сильному електричному полі, природа якої полягає в наступному: під дією поля **E** міжелектродна віддаль зменшується, що приводить до збільшення напруженості електричного поля **E**, яке, в свою чергу, викликає подальше зменшення міжелектродної віддалі. Тому ця нестійкість сприяє помітному зменшенню віддалі «анод – електролітний катод» і, відповідно, зниженню напруги запалювання.

В проведених експериментах при атмосферному тиску повітря при міжелектродній віддалі рівній 1–4 см механізм пробою на основі розмноження електронних лавин не працює. При  $pd < 200$  мм рт. ст.хсм може бути використана таунсендівська теорія, а при  $pd > 400$  мм рт. ст.хсм – справедливим є стримерний механізм пробою. В проміжковому діапазоні значень параметра **pd** іонізація може



визначатись резонансним випромінюванням з наступною асоціативною іонізацією.

Вперше розряд між твердим анодом (вугілля) і електролітним катодом (розчин  $\text{NaCl}$ ) був досліджений Г. Планте ще в 1875 році.

Розряд, що досліджувався, був стійким до струмів порядку  $10^4$  А і густини струму до  $4 \times 10^6$  Ахсм<sup>-2</sup> без трансформації в дуговий розряд. Візуальні спостереження показали, що структура розряду з електролітним катодом має всі характерні для тліючого розряду (ТР) області [5]. При великих струмах розряду (20 – 100 А) величина катодного падіння потенціалу (КПП) зменшувалась від (450-425) В до 200 В. Це може бути викликано зменшенням середньої величини потенціалу іонізації газу в розрядному проміжку, яке зумовлено зростанням концентрації збуджених частинок в катодній області. Дійсно, експериментально було встановлено збільшення концентрації радикалів гідроксилу -  $\text{OH}^*$  при значних струмах. Величина КПП на рівні 200-250 В при струмах більших за 100 А не характерна для дугового розряду.

На даний час встановлено утворення в об'ємі розчину валентно не зв'язаних електронів в кількості, достатній для підтримки тліючого розряду та обґрунтовано механізм емісії електронів з електролітного катоду в плазму розряду. На даний час тліючий розряд між рідинним неметалевим катодом і твердим анодом досліджено в діапазоні тисків  $p = 532 - 10^4$  Па, струмів  $I = 1 - 15 \times 10^4$  мА і міжелектродній відстані  $l = 1 - 150$  мм.

При атмосферному тиску плазмовий стовп від твердого анода до електролітного катоду має вигляд усіченого конусу, вершиною якого є пляма малого розміру, а основою є майже точкові плями на поверхні рідини. Безпосередньо біля поверхні катода спостерігалась яскрава куля фіолетового кольору з різкими границями. В діапазоні вище наведених параметрів, колір цієї кулі не залежав від концентрації солі в розчині та сили струму. Якщо катодом служила технічна

вода, то свічення позитивного стовпа було фіолетовим і незмінним в напрямку до аноду. Для катода на основі розчину солі **NaCl** в дистильованій воді нижня частина плазмового стовпа мала жовтий колір, характерний для плазми пари натрію. При віддалені від катода появлялось свічення червоного кольору, яке в напрямку на аноду переходило в фіолетове. Свічення пари натрію зростало біля країв нижньої частини розряду. Це може бути зумовлено тим, що інтенсивне випаровування електроліту відбувається не через катодну пляму.

Було встановлено, що при однакових умовах запалювання загальний діаметр катодної плями (**КП**) на поверхні дистильованої води був набагато більшим, ніж на поверхні технічної води. В електролітних катодах склад і концентрація рідинного електрода мають велике значення для підтримки тліючого розряду. Так, для електролітного катода на основі розчину **NaCl** за рахунок випаровування електроліту в тліючий розряд вводяться пари натрію з низьким потенціалом іонізації, які і приводять до значного зменшення діаметра **КП**.

При збільшенні струму тліючого розряду від 10 до 30 мА діаметр **КП** швидко зростав, а в діапазоні струмів  $I = 30-40$  мА різко зменшувався. При дальнішому збільшенні струму (до 180 мА) залежність діаметра **КП** ставала лінійною. Для технічної води в цьому діапазоні струмів діаметр **КП** був більшим майже на 1 мм. Різке збільшення діаметра **КП** пояснюється тим, що при малих струмах атоми натрію не потрапляють в розряд, тому для його підтримки необхідно збільшення цього діаметра. При струмі розряду  $I = 30$  мА електроліт починає інтенсивно випаровуватись, тому в розряд потрапляють атоми натрію з малим потенціалом іонізації. При цьому, діаметр **КП** різко зменшувався, а після з ростом струму повільно зростав .

В прианодній області колір свічення визначався матеріалом аноду.

### **3.2. Механізми емісії електричного заряду в тліючому розряді з рідинними електродами**

Основними відмінностями електричного розряду з рідинним катодом є низька температура катоду, відсутність електронної та наявність іонної провідності. В електроліті відсутні вільні електрони, тому необхідною умовою підтримки таких розрядів є нерівноважний механізм генерації і перенесення електронів через границю розділу «катод-плазма».

Для стаціонарних розрядів з твердими металевими електродами емісія електронів з катоду є єдино можливим шляхом перенесення від'ємного електричного заряду в плазму, а для розряду з електролітним катодом можливі і інші механізми перенесення від'ємного електричного заряду в плазму. Це зумовлено наступними специфічними властивостями рідинних катодів: легке випаровування розчину, іонна провідність, можливість утворення градієнтів концентрації іонів поблизу електродної поверхні при їх високій рухливості та формуванням потоку аніонів з розчину через міжфазну поверхню.

В праці [6] розглянуто перенесення струму від'ємними іонами електроліту через міжфазну границю «рідинний неметалевий катод-плазма» при випаровуванні розчину.

Плазма розряду в даному випадку виступає додатним електродом (анодом) відносно електроліту, який є катодом. З кожної із сторін міжфазної границі в стаціонарному стані формується дифузний подвійний шар (ДПШ). З сторони плазми – це область додатного об'ємного заряду поблизу електроліту, яка формує катодне падіння потенціалу, а в прирозрядному об'ємі електроліту – це область від'ємного електричного заряду, який утворений надлишковою кількістю іонів в полі додатнього електрода. Густина від'ємних зарядів в прирозрядному об'ємі електроліту підвищена, тому при кипінні плівки розчину на границі з плазмою через міжфазну границю має переноситись

сумарний заряд, що відповідає різниці приграничних концентрацій від'ємних ( $C_-$ ) і додатних іонів ( $C_+$ ) електроліту в розчині.

Речовина, що розчинена в розчиннику, може потрапляти в плазму розряду через міжфазну границю наступним чином:

- спочатку відбувається дифузно-конвективне і електроміграційне перенесення її до границі пароплазмової області;
- далі відбувається пошарове випаровування приграничного об'єму розчину, як цілого;
- катодне розпилення рідини у вигляді кластерів або малих крапель, які повністю чи частково випаровуються в плазму;
- вибіркоче випаровування із збагаченням газової фази більш легкою речовиною відносно її мольного вмісту в розчині.

В дійсності імовірним є комбінована дія всіх цих механізмів. плазму.

Густину струму на катодній плямі можемо представити як суму [6]:

$$J_C = J_+ + J_E + J_A, \quad (2)$$

Де:  $J_+$  - густина струму додатних іонів, які надходять з плазми через міжфазну границю в розчин,  $J_E$  - густина струму емісії електронів,  $J_A$  - густина струму надлишкових зарядів аніонів. Оскільки для тліючих розрядів, до яких належить і розряд з рідинним катодом,  $J_+ \gg J_E$ , то в наближених оцінках величиною  $J_E$  можливо знехтувати. Для аніонного ж струму при високій концентрації електроліту верхня оцінка відношення  $J_A/J_C$  може досягати 0.7.

Перенесення надлишкового від'ємного заряду аніонів в катодну частину розряду буде супроводжуватися зниженням тут густини об'ємного додатнього розряду. Остання обернено пропорційна  $Y_Z/(1 - Y_Z)$  і відношенню рухливостей іонів в плазмі  $K_-/K_+$ . Як впливає з рис.1., в області підвищеної

концентрації електроліту ( $> 0.5 \text{ M}$ ), можливо чекати різкого збільшення коефіцієнта  $\gamma_A$  з концентрацією. Внаслідок цього величина  $E_C$  буде різко зменшуватися, що веде до спаду КПП і середньої кінетичної енергії прискорених іонів. Розряд може при цьому втрачати стійкість, що і спостерігалось в ряді експериментів при зростанні концентрації електроліту.

В [6] виконано експериментальне дослідження залежності від концентрації водних розчинів електролітів для катодної густини струму розряду, виходу за струмом розкладу води і захоплення електронів акцептором в стаціонарному розряді з рідинним катодом.

Експерименти проводились з вістрям з вольфраму діаметром 1 мм в повітрі при атмосферному тиску та розрядних струмах 20-150 мА. Вимірювався середній в часі діаметр катодної плями на поверхні електроліту різної концентрації. Густина струму на катодній плямі була в діапазоні 0.3-3 А/см<sup>2</sup>. Електролітом служив розчин тетраборату натрію в діапазоні концентрацій  $10^{-3}$ - $10^{-1} \text{ M}$  і розчин тетраборату амонію – до 0.5 М.

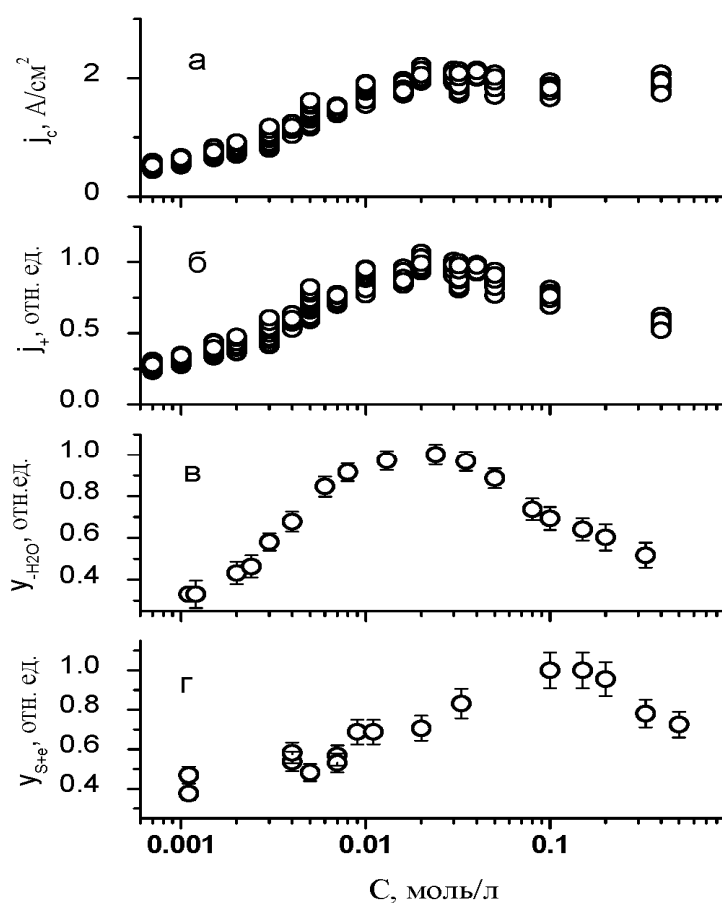
На рис.1. наведені залежності характерних параметрів процесу дії розряду на водний розчин від концентрації електроліту (аніон – тетраборат).

Густина струму  $J_C$  на катоді при малій концентрації електроліту визначалась електропровідністю розчину. Спочатку  $J_C$  росте при збільшенні концентрації електроліту до 0.02-0.03 М, а в дальнішому залишається практично постійною (рис.1.а). Залежність густини струму додатних іонів від концентрації електроліту (рис.1.б), яка розраховувалась на основі експериментальних значень  $J_C$  і моделі за формулою  $J_+ = J_C(1 - Y_Z)$ , досягає максимуму в області 0.03 М.

Хімічні ефекти розряду (рис.1.в.г.) мають ділянки, що падають в тій області концентрацій електроліту, де  $J_C \approx \text{const}$ , а  $J_+$ , згідно моделі, стехіометрично спадає. Залежність виходу  $Y_{H_2O}$  розкладу води (рис.2.в) від концентрації аніона

тетраборату в розчині мала максимум в тій же області концентрацій, що і  $J_+$ . Це зумовлено тим, що вихід розкладу води визначається процесами, що локалізовані в прирозрядному об'ємі розчину, які в свою чергу пов'язані з іонізацією води частинками, які прискорені в розряді.

Область максимуму  $J_+$  і  $Y_{H_2O}$  відповідає також області максимального газовиділення розряду, що вказує на помітну роль в газоутворенні не стільки плазмового піролізу летких компонент, скільки рідинофазних реакцій, які ініціюються прискореними іонами.



**Рис. 1.** Залежності від концентрації електроліту: а – катодної густини струму розряду, що вимірювався; б – розрахункової густини струму додатних іонів на катодній плямі, а також виходів за струмом: в – розклад води; г – захоплення електрона акцептором – нітробензолом.

Інакше поводить себе вихід нітробензолу – продукту захоплення електронів нітробензолом (рис.1.г). Тут спостерігалась тривала ділянка зростання до конценторації на рівні 0.1-0.15 М. Далі спостерігався спад приблизно на 20-30% від максимальної величини виходу захоплення електронів. Максимум захоплення електронів був сильно зміщений в сторону більш високих концентрацій електроліту в порівнянні з максимумами густини струму додатних іонів і виходу розкладу води. Їх ріст з концентрацією в області низької електропровідності можливо пояснити збільшенням  $J_C$  і симбатною зміною напруженості прискорюючого поля ва плазмі, що відповідає гіпотезі розкладу розчину за рахунок кінетичної енергії іонів. Збільшення виходу захоплення  $Y_{S+e}$  одночасно із зменшенням  $Y_{H_2O}$  (в діапазоні концентрацій 0.03-0.1 М) можливо пояснити тим, що частина електронів утворюється в розчині не за рахунок розкладу води, а в результаті відриву їх від аніонів при утворення радикал-електронної пари.

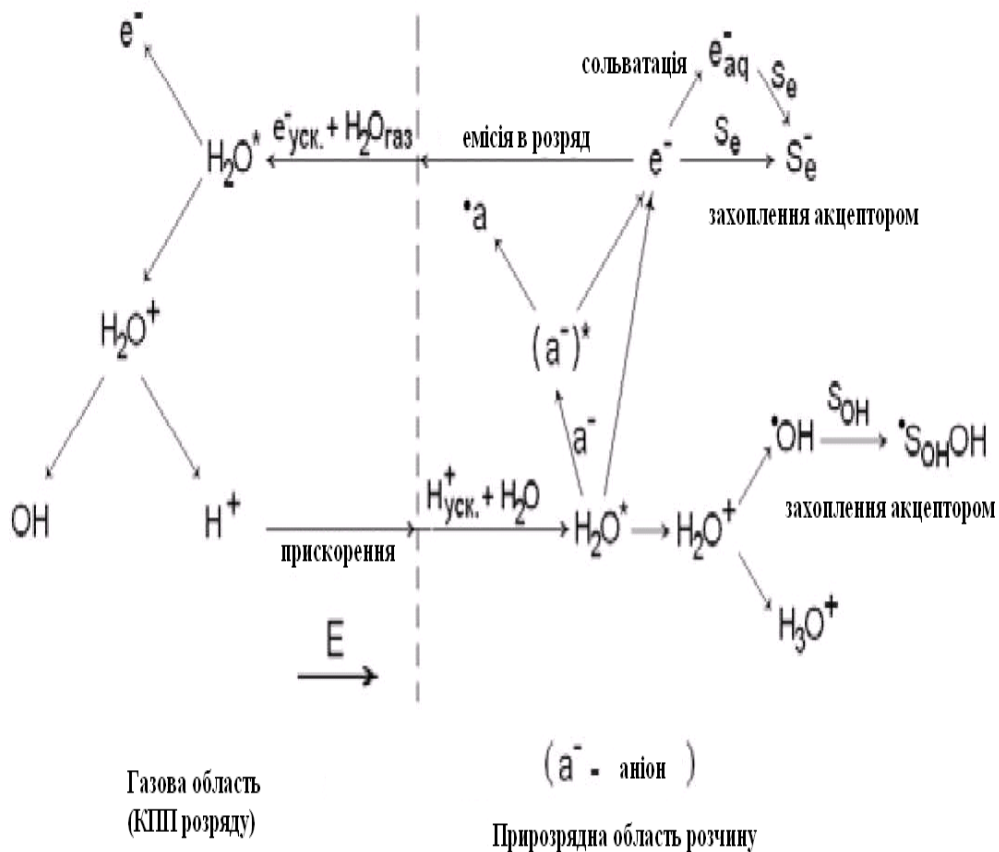
В праціях[7], [8] на основі літературних даних та власних експериментальних результатів розроблена модель емісії електронів та виділено найбільш імовірні механізми підтримки самостійного стаціонарного розряду з електролітним катодом.

Схема процесів перенесення, захоплення та іонізації по обі сторони міжфазної границі системи «газовий розряд-електролітний катод» (рис.2.) характеризується сильновираженим оберненим зв'язком процесів іонізації в розчині та в катодній частині розряду, яка з сторони розчину модулюється зміною потоку електронів через міжфазну границю.

На основі умови самостійності тліючого розряду  $\gamma[\exp(\alpha d)] - 1 > 1$  [9] в [7] одержано зв'язок між густиною струму додатних іонів на електролітному катоді ( $J_+$ ) і швидкістю гибелі електронів у розчині ( $W_{dis}$ ) (при  $\exp(\alpha d) \gg 1$ ):

$$J_+ > FD W_{\text{dis}}/Y_e \quad (3)$$

де:  $\gamma = J_C/J_+$  - константа іонно-електронної емісії;  $\alpha$  – таунсендівський коефіцієнт розмноження електронів в газі;  $d$  – товщина катодного шару розряду;  $D$  – глибина до якої додатні іони, що входять в розряд, зберігають іонізаційну здатність;  $F$  – число Фарадея;  $Y_e$  – вихід електронів.



**Рис. 2.** Схема процесів в околі міжфазної границі «газовий розряд-електролітний катод».

З останнього виразу випливає, що для формування **ТРЕК** на катоді необхідно підтримувати катодну густину розряду вище деякого рівня. Збільшення швидкості гибелі електронів у розчині  $W_{\text{dis}}$  або зменшення виходу електронів вимагає збільшення граничної густини струму.

Таким чином, катодна густина струму в **ТРЕК** модулюється хімічними процесами захоплення, а



підвищення катодної густини струму пов'язано із збільшенням напруженості електричного поля в катодному шарі, яке приводить до зростання середньої енергії додатних іонів, що прискорюються в напрямку катода:

$$\varepsilon_m \sim eE\lambda_+, \quad (4)$$

( $\lambda_+$  - довжина пробігу іонів без зіткнень вздовж напрямку прикатодного площі напруженості  $E$ ). Як наслідок, зростання  $J_+$  може приводити до збільшення виходу електронів в розчині при розрахунку на один прискорений іон  $Y_e$ . Звідси і прослідковується від'ємний (стабілізуючий) характер оберненого зв'язку між процесами іонізації в розчині і в катодній частині тліючого розряду з рідинним катодом.

На основі експериментальних і літературних даних в [7,8] сформульована і обґрунтована модель емісії електронів і самопідтримки тліючого розряду з електролітним катодом: на першій (внутрішній) стадії емісії електронів відбувається утворення в прирозрядному об'ємі валентно-незв'язаних електронів під дією іонізації компонентів водного розчину прискореними частинками, а також швидка наступна гідратація електронів; друга (зовнішня) стадія емісії електронів відбувається переважно за рахунок випаровування в область газового розряду тонкого прирозрядного шару розчину, який містить утворені на першій стадії гідратовані електрони; система тліючий розряд – електролітичний катод стабілізована від'ємним оберненим зв'язком між процесами народження-захоплення електронів в розчині та процесами іонізації-прискорення в газовій фазі.

### **3.3. Характеристики и параметри тліючого розряду в газі між електролітним катодом і металевим анодом**

У масовому виробництві застосування розрядів низького тиску обмежено високою вартістю вакуумного обладнання та вимагає високої кваліфікації обслуговуючого персоналу.

Тому для різних застосувань розряди атмосферного тиску є більш прийнятними, але властивості таких катодів досліджені мало. Одні дослідники виходили з того, що основними активними частинками, які утворюються в розчині (незалежно від виду плазмоутворюючого газу), є сольватні електрони і радикали  $\cdot\text{OH}$ , вихід яких складав  $3.4 \times 10^{-5}$  і  $(6.7-8.3) \times 10^{-5}$  моль/Кл, а результатом димеризації радикалів гідроксилу є утворення пероксиду водню. В рідинному катоді також відбуваються окисно-відновні реакції, результатом яких є атоми водню, радикали  $\text{HO}_2$  та інші частинки.

Експериментальні можливості визначення концентрацій цих частинок та швидкостей реакцій їх утворення обмежені, тому в праці [10] був проведений числовий аналіз процесів утворення і розпаду хімічно активних частинок в рідинному катоді розряду атмосферного тиску.

**ТРЕК** запалювався при атмосферному тиску повітря між мідним анодом і поверхнею бідистильованої води ( $U_{\text{ch}} < 4$  кВ). При фіксованому струмі розряду вимірювався спад напруги на розрядному проміжку як функція віддалі «анод-рідинний катод». Екстраполяція одержаної залежності до нульової віддалі між електродами давала величину катодного падіння потенціалу  $U_{\text{k}}$ , яка визначає енергію додатних іонів в розряді, що бомбардують поверхню рідинного катода.

Через визначений час ( $t = 2.5-30$  хв.) визначалась концентрація пероксиду водню методом титрування обробленого розрядом розчину.

Одержані в праці [10] величини  $U_{\text{k}}$  (сотні вольт) вказують на те, що іонне бомбардування дійсно може приводити до результатів, аналогічних до тих, які спостерігались при радіаційній дії на воду (утворення сольватованих електронів, радикалів гідроксилу, атомів і від'ємних іонів водню тощо).

Кінетична модель процесів, що відбуваються у водянному катоді **ТРЕК** атмосферного тиску містила набір основних

фізико-хімічних процесів, що використовувались при моделювання його роботи.

Числове моделювання показало, що основними хімічно активними частинками, які утворюються у воді під дією **ТРЕК** є радикали **НО<sub>2</sub>**, **ОН** та сольватовані електрони.

При часі дії розряду до 10 хв. найбільшою є концентрація радикалів **ОН**, а після цього часу перевага переходить до радикалів **НО<sub>2</sub>**. Тому при ініціюванні хімічних реакцій в проточному плазмохімічному реакторі під дією радикалів **ОН**, час контакту рідини з розрядом не повинен переважати 1–2 хвилин, коли концентрація гідроксилу максимальна.

Проведені розрахунки дозволили виявити основні канали утворення-руйнування радикалів **Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>**, **НО<sub>2</sub>**, **ОН** та сольватованих електронів.

Способи комбінування системи «плазма-розчин» можуть бути різними. Найбільш простим і в той же час за показовим вважається спосіб, коли розчин електроліту виступає як катод, тобто на нього замикається струм. З'являється межа розділу фаз «плазма—розчин». Ця межа є динамічною і супроводжується протіканням процесів, які є необхідними для стійкого горіння тліючого розряду. До одних з таких процесів відносять перенесення компонентів розчину в зону плазми. Цей процес аналогічний процесу катодного розпилення в системі класичного тліючого розряду. Даний процес можна назвати нерівноважним випаровуванням розчину під дією іонного бомбардування. Нерівноважне випаровування впливає як на хімію, так і на фізику системи «плазма —розчин», а саме на склад плазми і випромінювання розряду. У працях [11,12] зібрані і узагальнені дані про спектральні характеристики тліючого розряду з рідким електродом.

В [11] детально досліджено процеси перенесення речовини розчинів в область плазми для водяних розчинів на основі сполук **ННО<sub>3</sub>**, **NaOH**, **Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**, **HCl**, **Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** і розчинів хлоридів лужних металів при концентрації від  $10^{-4}$  – 1 моль/л

(переважно  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  моль/л при струмах в діапазоні 10-50 мА). Віддаль від поверхні розчину до металевго анода (у вигляді загостреної проволки з міді або нержавіючої сталі діаметром біля 1 мм) складала 0.5-7 мм. В цих експериментах досліджувались залежності інтенсивності резонансних спектральних ліній атомів лужних металів від струму розряду, концентрації електроліту та часу горіння тліючого розряду.

Коефіцієнти перенесення розчинених речовин в розчинах вимірювались в комірці, яка дозволяла слідкувати за рівнем розчину в процесі горіння розряду і збирати в невеликому збірнику конденсат розчину, який випарився в процесі нерівноважного нагрівання. Для зменшення оберненого потоку розчину, який випаровується, комірка під'єднувалась до водоструйного насосу. Кріплення анодного вузла на поплавку, що плавав в розчині, дозволяло зберігати сталою міжелектродну віддаль при зміні рівня розчину. Швидкість перенесення розчинника (для розчинів низької концентрації) визначалась безпосередньо за зменшенням об'єму розчину в основній посудині. Для визначення коефіцієнтів перенесення розчинених речовин проводився аналіз розчину в пастці для конденсату. Коефіцієнти перенесення конденсованих розчинів знаходились з використанням комірки закритого типу, а кількість розпиленої речовини визначалась шляхом зважування пастки зразу ж після проведення процесу, і після випаровування розчинника.

Комірка з циркуляцією розчину давала можливість фіксувати рівень розчину в ході експеримента при неперервному поновленні його складу.

Ця комірка давала можливість вимірювати товщину катодного шару, що світиться біля поверхні розчину (використано катетометр В-360), а також для вимірювання розподілу потенціалу в розряді та дослідження впливу розряду на кислотність розчину.

У всіх випадках для **ТРЕК** спостерігався лінійний розподіл потенціалу в позитивному стовпі тліючого розряду атмосферного тиску. Напруженість електричного поля в плазмі складала  $(1 - 2) \times 10^3$  В/см, що значно перевищує середнє значення градієнта потенціалу у дугах, які вільно горять при струмах в декілька ампер. Ріст струму розряду приводив до падіння градієнта потенціалу в плазмі, аналогічно до того як це відбувається в тліючому розряді низького тиску з металевими електродами.

**КПП**, яке необхідне для існування стаціонарного тліючого розряду, визначається коефіцієнтом іонізації молекул газу електронами і коефіцієнтом електронної емісії –  $\gamma$ . Використання класичної теорії тліючого розряду та вимірювань **КПП** дозволило знайти коефіцієнти емісії електронів з розчинів. Одержані величини  $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3}$  виявились на 2 – 3 порядки меншими, ніж для тліючого розряду в газі між металевими електродами.

Механізм  $\gamma$  – емісії електронів з розчинів базується на наступних процесах:

- 1). іонізації молекул розчинника чи відрив електронів від від'ємних іонів в розчині з наступним переходом у газову фазу електрона, що має досить велику енергію;
- 2). емісії розчину з сольватованими електронами під дією ударів додатних іонів, що бомбардують катодну пляму;
- 3). перенесення в газову фазу від'ємних іонів з наступним обдиранням електронів в швидкому асоціативному процесі взаємодії з атомарним воднем.

Експерименти показали, що найбільш імовірними є реакції (1) і (3).

Коефіцієнт перенесення розчинника чи розчиненої речовини з розчину в зону плазми визначався як число молекул даної речовини, яке потрапляє з розчину в газову

фазу в розрахунку на один іон, що інжектуюється з зони плазми в розчин:

$$S = (v N_A \rho) / M(H_2O) t q I, \quad (3)$$

$v$  - середня швидкість випаровування розчину,  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – густина води в г/мл;  $M(H_2O)$  – молярна маса води в г/моль;  $t$  – час в сек або хв.;  $q$  – кількість зарядів, які переносяться за одиницю часу при струмі в 1 мА,  $I$ - струм розряду.

Для широкого діапазону концентрацій розчинів і струмів розряду спостерігалась кореляція між відносним коефіцієнтом перенесення розчиненої речовини і його мольною частиною в розчині.

Аналіз результатів експериментів та подібних літературних даних показав, що можливим є існування двох механізмів утворення збуджених частинок в плазмі розряду. Перший – це збудження частинок в зоні плазми під дією електронів (переважно реалізується при збудженні газофазних частинок). Другий – утворення збуджених частинок безпосередньо при перенесенні компонентів розчину в зону плазми.

Досліди показали, що при горінні розряду над концентрованими розчинами галогенідів лужних металів в газову фазу переводяться не лише самі молекули хлоридів, але і атоми лужного металу та молекулярний хлор. В зв'язку з цим, був запропонований наступний механізм перенесення розчиненої речовини.

Іонне бомбардування поверхневого шару розчину приводить до переходу в газову фазу водяних кластерів, які містять молекули розчиненої речовини (можливо спочатку у вигляді контактних іонних пар). При цьому, частина молекул може одержати коливальне збудження до високих рівнів, які відповідають області перетину потенційних кривих іонного (основного) і ковалентного станів, наслідком чого є перехід

молекули на потенційну криву ковалентного стану з наступним розпадом на нейтральні атоми.

Можливим є і інший механізм, пов'язаний з електронним збудженням гідратованої молекули. В результаті цього розпад молекули буде проходити з утворенням атома металу, що знаходиться резонансному (збудженому) стані. При цьому характеристичне випромінювання атомів лужних металів повинно спостерігатися безпосередньо біля катодної плями і поверхні розчину. Це приводить до механізму виникнення катодного свічення, яке не проявляється в класичному тліючому розряді.

Оскільки збуджені атоми, які утворились в процесі розпилення, виносяться потоком пари від поверхні розчину, то товщина шару плазми, що світиться, визначається віддалю, яку потік пройде за час життя атомів, що випромінюють.

Природний час життя резонансно збуджених атомів лужних металів дуже малий ( $\sim 10^{-8}$  с), але в потоці міститься значна кількість атомів в основному стані, тому має місце сильна реабсорбція резонансного випромінювання. В результаті реабсорбції ефективний час життя атомів зростає приблизно на три порядки.

Таким чином, експериментальне визначення товщини шару, що світиться і швидкості процесу перенесення (потік розчинника і розчиненої величини) дозволяє знайти реальний час життя резонансно збуджених атомів, а звідти – концентрацію незбуджених атомів в потоці під час розпилення і ступінь дисоціації молекул хлоридів лужних металів в зоні плазми

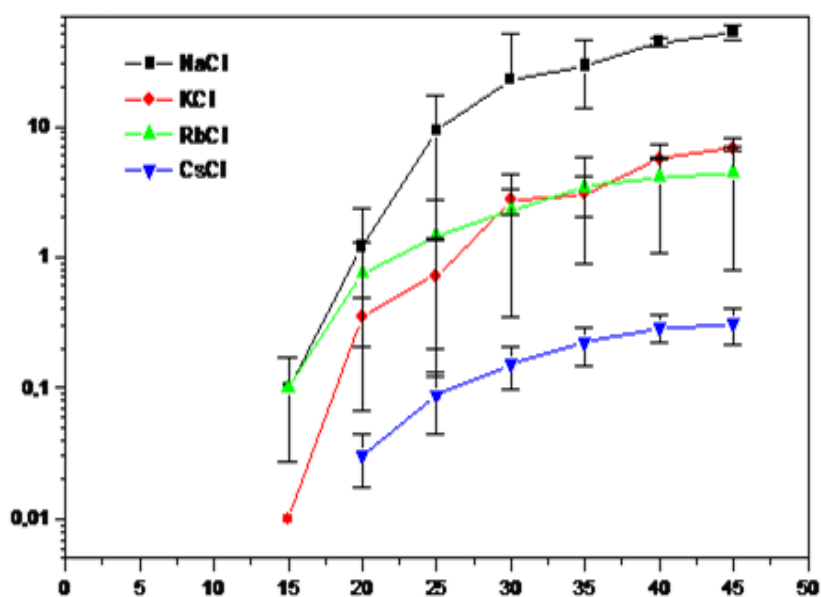
При дослідженні випромінювання атомів лужних металів з плазми **ТРЕК** виявлено наявність порогового струму розряду ( $\sim 10$ - $15$  мА) та порогової концентрації розчинів ( $\sim 10^{-3}$  моль/л) (рис.3).

Принциповою відмінністю теорії тліючого розряду з електролітними електродами від класичної теорії **ТР** полягає в тому, що хімічний склад плазми визначається процесами

перенесення складових розчину, які формуються самим розрядом. Це приводить до появи у ТРЕК нелінійних властивостей.

Оцінки, які були проведені з врахуванням вимірних КПП, показали, що поверхневий шар розчину піддається дії з високою густиною енергії  $\sim 300 \text{ Вт/см}^2$ , а з врахуванням довжини пробігу протона у воді  $\sim 10^8 \text{ Вт/см}^3$ . При такому внеску енергії стан тонкого поверхневого шару розчину не є еквівалентним нормальному стану води. Цей висновок підтверджується знайденими середніми затратами енергії на перенесення в зону плазми однієї молекули води, які складають  $\sim 0.7 \text{ еВ}$ . Стаціонарна концентрація сольватованих електронів в катодному шарі може переважати  $10^{-3} \text{ моль/л}$ , що дозволяє розглядати стан речовини в цьому шарі як нерівноважну густу плазму.

Інтенсивність, відн. од.



Струм розряду, мА

Рис. 3. Залежність інтенсивності резонансної спектральної лінії атомів лужних металів від струму тліючого розряду з рідинним катодом.



Обробка слабких розчинів тліючим розрядом приводить до ефекту підкислення у замкнутій комірці. Цей ефект стійкий при довгому зберіганні і кип'ятінні розчину. Перегонка обробленого розрядом розчину дає нейтральний конденсат і дуже кислий залишок. На ефект підкислення не впливають матеріали електродів, їх полярність та природи плазмоутворюючого газу. Оцінки показали, що на утворення одного протона в розчині необхідна інжекція 10-20 додатних іонів із зони плазми.

Обробка розчинів в режимі неперервної циркуляції у діапазоні **pH** 1-13 давала неоднозначні результати. При **pH** < 4 кислотність не мінчалась під дією розряду, а при великих значеннях **pH** вона або мінчалась мало, або зміщувалась в лужний бік.

Як можливі механізми впливу тліючого розряду на кислотність розчину розглядається утворення оксидів азоту в зоні плазми (розряд в повітрі) і накопичення кислоти Льюїса, роль якої може виконувати синглетний кисень  $O_2a^1\Delta_g$ , що утворилась в розчині, і несиметричне перенесення з розчину в плазму катіонів і аніонів розчиненої солі.

При горінні розряду з розчинами хлоридів лужних металів в якості катода при концентрації  $\sim 1$  моль/л спостерігалось збільшення **pH** розчину. Це ефект зумовлений процесом перенесення хлориду в плазму. Дійсно, це перенесення пов'язано з досить швидкою дисоціацією молекул хлоридів на нейтральні атоми, причому атоми, які легко іонізуються, дають досить значний внесок в процес іонізації в газовій фазі. Це значить, що потік додатних іонів, інжекттованих з плазми в розчин, в значній мірі складається з іонів лужних металів. Тобто, відбувається розділення катіонів і аніонів вихідної солі, при якому катіони частково повертаються в розчин, що веде до його залужнення.

Коли ж при горінні **ТРЕК** в замкненій комірці атоми лужного металу, що утворились в плазмі, необоротньо зв'язуються елементами конструкції комірки (наприклад, склом) і в розчин будуть повертатися переважно атоми і

молекули хлору, то ефект буде протилежним (розчин підкислюється).

### 3.4. Розряд з рідинними неметалевими електродами

**Самостійний розряд між рідинними неметалевими електродами (СРРНЕ)** є стійким в повітрі при атмосферному тиску в постійному режимі, існує у дифузному вигляді без переходу в дуговий режим навіть при струмах більших за 1 А та при використанні молекулярних газів. Електродами **СРРНЕ** можуть бути різні електроліти, водяні розчини та технічна (водопровідна) вода. **СРРНЕ**, на відміну від дуг з рідинними електродами, запалюються при досить високій напрузі на проміжку ( $U > 1$  кВ) при низькій густині струму  $j \approx 0.1-1$  А/см<sup>2</sup>. Керування режимом запалювання **СРРНЕ** відбувається шляхом варіювання складом і концентрацією електроліту, а його тривалість (яка у випадку металевих електродів обмежена їх ерозією) є практично необмеженою.

Порівняно з розрядом з одним рідинним і одним металічним електродом, **СРРНЕ** є менш вивченим як експериментально, так і теоретично.

Розглянемо розподіл потенціалу та концентрацій заряджених частинок в розряді, який запалювався у неперервному режимі між двома електродами з слабопровідної рідини (водопровідна вода) [13,14].

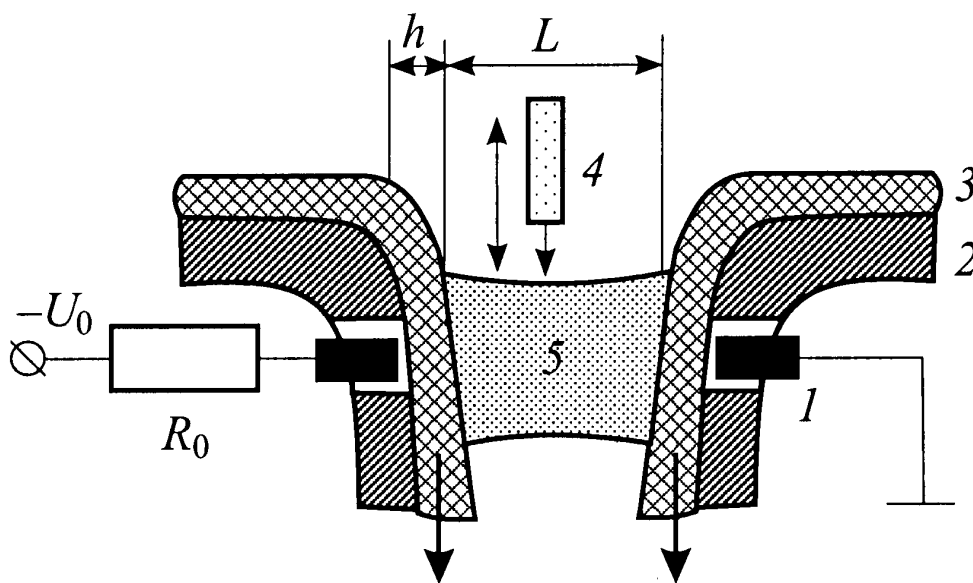
Схема експериментального стенду для дослідження параметрів **СРРНЕ** приведена на рис.4.

Розряд запалювався в повітрі між електродами з струменів води, які стікали по керамічних лотках шириною 15 мм і висотою бічних стінок 5 мм. Металеві струмопроводи з нержавіючої сталі мали діаметр 3 мм і були вмонтовані запідлице з лотком, покритим струменем води.

Для реалізації високовольтного режиму товщина шару води  $h$ , над металевими струмопроводами має переважати деяку мінімальну величину  $h_{\min}$ . Інакше відбувався пробій води і в околі металевих струмопроводів формувались

ерозійні канали контрагованої плазми, що спричинювало перехід розряду в дуговий режим з високою густиною струму і низькою напругою. Міжелектродний проміжок складав 6-10 мм.

Напруга від'ємної полярності (джерело постійної напруги  $U < 10$  кВ;  $I < 2$  А) подавалась на один з струмопроводів, а другий струмопровід заземлявся. Послідовно з розрядом вмикався баластний опір, який служив для обмеження струму у випадку пробоем рідинного електроду.



**Рис.4.** Поперечний переріз розрядного пристрою для одержання СРРНЕ.

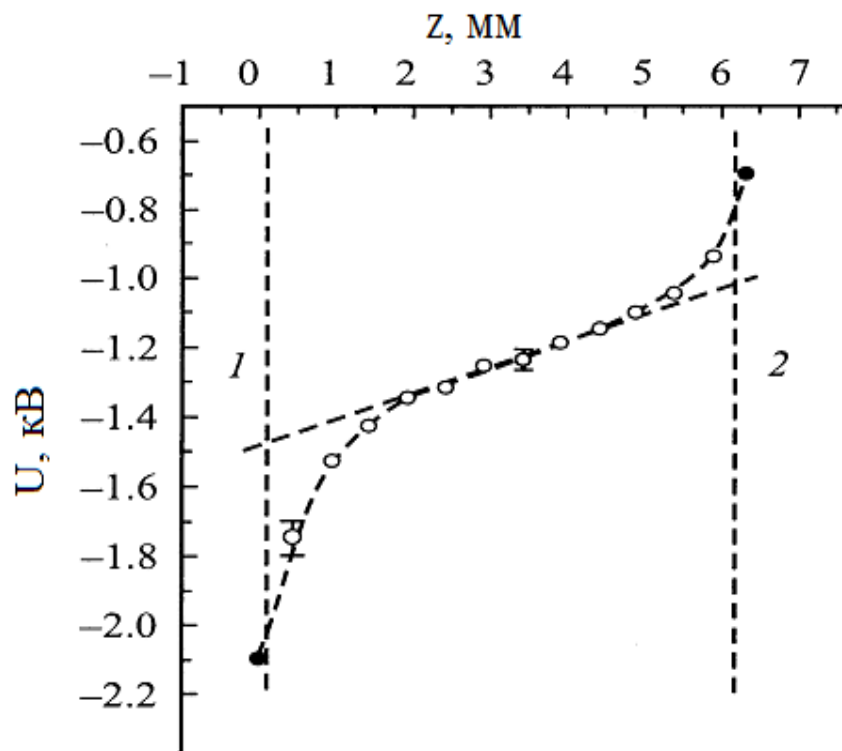
Стійкий дифузний розряд запалювався в діапазоні струмів 40-100 мА при напрузі живлення  $U_0 = 4$  кВ, баластному опорі  $R_0 = 10$  кОм,  $h_{\min} \approx 4$  мм та швидкості потоку води  $v \approx 1$  м/с.

При цих умовах напруга між металевими струмопроводами  $U \approx -3$  кВ слабо залежала від величини струму, а величина напруги  $U$  складалась з падіння напруги всередині водяних електродів  $U_1$  та падіння на плазмі міжелектродного проміжку  $U_2$ . Приблизно половина напруги,

яка була прикладена до струмопроводів, падала на водяних електродах: при  $h=5$  мм,  $I \approx 65$  мм і  $U = -2.9$  кВ, величини  $U_1 \approx -1.6$  кВ.

За цими даними була визначена провідність водяних електродів, що склала  $\sigma \approx 10^{-4}$  (Ом см) $^{-1}$  і була на порядок більшою провідності дистильованої води.

В праці [14] наведена модифікована зондова методика визначення параметрів СРРНЕ в повітрі атмосферного тиску. Дослідження були проведені при  $I = 65-70$  мА та величині міжелектродного проміжку – 6 мм. Результати вимірювання потенціалів плаваючого зонду представлено на рис.5.



**Рис. 5.** Розподіл потенціалу плаваючого зонду в розрядному проміжку (циліндричний зонд), 1 – рідинний катод, 2 – рідинний – анод; темні кружки одержані при введенні зонду у воду поблизу поверхні рідинних електродів.

Температура газу за даними спектроскопічної методики вимірювання в катодній частині плазми досягала 2000 К, а в анодній – 1400 К; концентрації же молекул складали,

відповідно,  $3.5 \cdot 10^{18}$  (катодна частина) і  $5.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^3$  (анодна частина).

Як впливає з рис.5., в цьому розряді можливо виділити приелектродні зони і стовп розряду з приблизно однією напруженістю електричного поля, яка складає  $E_C = (7-8) \cdot 10^2 \text{ В/см}$ . Стовп розрядної плазми на стиці з прикатодною зоною був дещо звуженим і розширювався в бік анодної плазми.

На рис.6. приведені вольт-амперні характеристики плоского зонду в області рідинних електродів (потенціал  $U_P$  відраховувався від потенціалу плаваючого зонду). Вигляд зондової характеристики вказує, що основними носіями струму в СРПНЕ є електрони. Величина іонного струму при зміні  $U_P$  від нуля до  $-25 \text{ В}$  не переважала  $-2.0 \text{ мкА}$ .

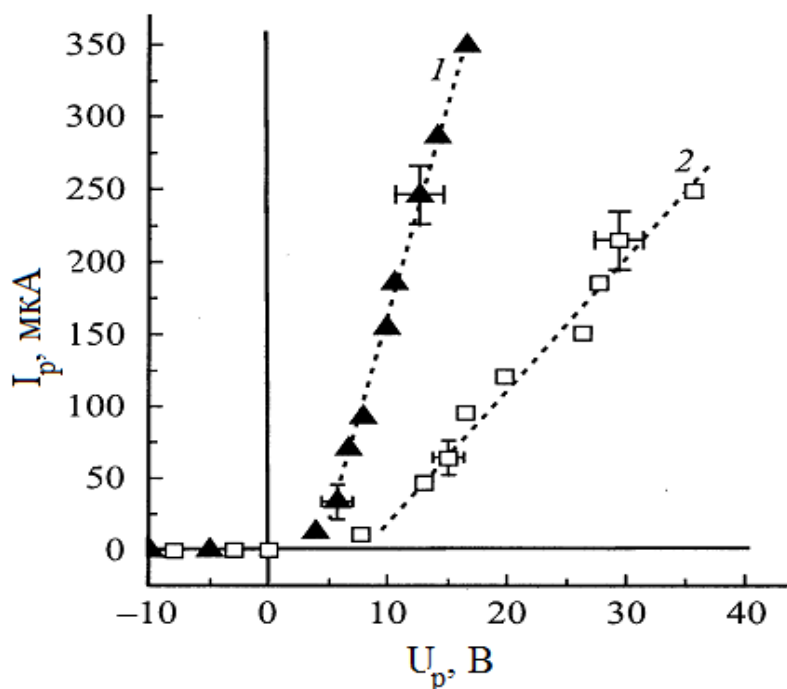
Температура електронів, за оцінками праці [14], складала близько  $3500-4000 \text{ К}$ , а параметр  $E/N$  зменшувався від катодної частини ( $20 \text{ Td}$ ) до анодної ( $15 \text{ Td}$ ). Незалежні дослідження, виконані методом поглинання надвисокочастотного випромінювання плазми показали, що середня концентрація електронів в цьому розряді становить  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , а поблизу осі розряду можливо прийняти, що  $n_e \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$ . Основним носієм додатнього заряду в повітряній низькотемпературній плазмі є іони  $\text{NO}^+$ .

Оскільки швидкість дрейфу електронів та їх характеристична енергія в парі води та в сухому повітрі при  $E/N < 20 \text{ Td}$  відрізняється більше ніж на порядок, то важливим параметром плазми СРПНЕ є концентрація пари води. В залежності від температури і вологості повітря в атмосфері може міститися до декількох відсотків пари води.

Оскільки густина іонного струму невелика ( $\approx 0.1 \text{ А/см}^3$ ) і енергія іонів мала ( $\approx 100 \text{ еВ}$ ), то розпиленням рідинного катоду іонами  $\text{NO}^+$  можливо знехтувати. До збільшення вологості повітря може приводити розігрів води при проходженні струму через рідинний катод, тобто вода нагрівається джоулевим тепловиділенням та потоком теплоти, яка надходить на поверхню води через прив'язку розряду. За час руху води через електродну прив'язку ( $t_0 = 7$

$10^{-3}$  с) джоулеве нагрівання її не переважало декількох градусів, тому основним джерелом нагрівання рідинного електроду є передача теплоти від плазмової прив'язки розряду. Оцінки показали, що за рахунок цього чинника температура води може зрости від  $T_0 = 285-290$  К до  $T_c$  320-330 К – максимальної температури поверхні води на виході її із зони проходження струму. Цій температурі відповідає тиск насиченої пари води на рівні 0.2 Атм, що значно більше вологості навколишнього повітря.

Виходячи із зондових вимірювань, проведених в праці [14], одержано, що концентрація електронів в катодному кінці стовпа плазми складає близько  $(1.5-2)10^{12}$  см $^{-3}$ , а біля анодного  $(0.9-1.2)10^{12}$  см $^{-3}$ . Концентрація електронів в стовпі трохи зменшується в сторону анода. Провідність, яка визначалась із перехідної ділянки вольт-амперної характеристики, в катодній частині стовпа складала  $\sigma(k) \approx (2-3) 10^{-4}$  (Ом см) $^{-1}$ , а в анодній -  $\sigma(a) \approx 1 10^{-4}$  (Ом см) $^{-1}$



**Рис. 6.** Зондові характеристики СРРНЕ при струмі розряду 65 мА (плоский зонд, обернений до катоду);  $z$ , мм: 1 – 2.5, 2 – 4.5.

Задовільне співпадіння результатів оцінок концентрації плазми в катодній частині розряду із іонного струму та із провідності одержується, коли допустити, що в розряді міститься біля 30-40 % пари води.

Оцінки середньої напруженості електричного поля в прикатодній та прианодній частинах дають близькі значення  $(2-3) \cdot 10^3$  В/см. На основі цих значень і відомої температури газу в розряді, можливо оцінити середнє значення параметра  $E/N$  в приелектродних частинах. Внаслідок сильнішого нагрівання газу в прикатодній області середнє значення в ній приблизно у 1.5 рази більше, ніж в прианодній і складає 60-80 Td.

#### **4. Завдання до лабораторної роботи.**

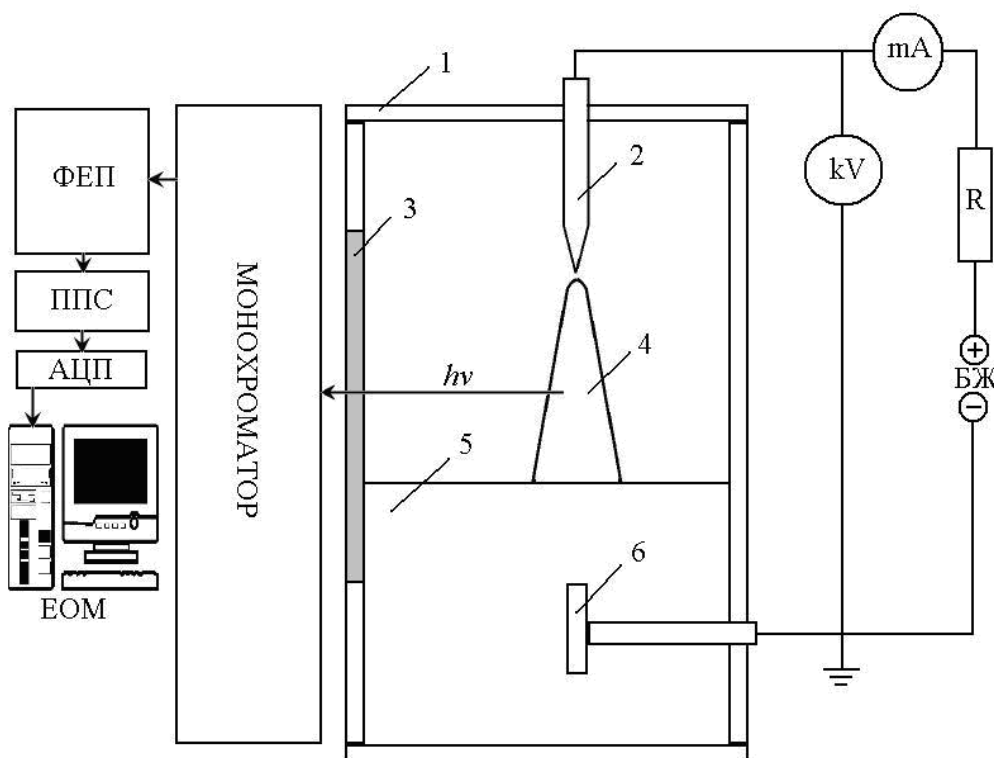
- 4.1. Дослідити просторові характеристики тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при різних віддальх між анодом і поверхнею води в діапазоні 1 -12 мм.
- 4.2. Виміряти вольт-амперні характеристики тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при різних віддальх між анодом і поверхнею води в діапазоні 1 -12 мм.
- 4.3. Визначити залежність катодного падіння патенціалу від величини струму для тліючого розряду над поверхнею дистильованої води.
- 4.4. Дослідити спектральні характеристики тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при віддалі між анодом і поверхнею дистильованої води – 8 мм.
- 4.5. Дослідити залежність інтенсивності випромінювання смуг з максимумом при довжині хвилі: 309 нм та 337,1 нм.

#### **5.Методика і техніка досліджень.**

##### **5.1. Експериментальна установка.**

Тліючий розряд з рідинним катодом (дистильована вода) запалюється у кюветі, виготовленій із оргскла, одним електродом служить голка з міді чи алюмінія, а другим – поверхня дистильованої води. Голка з металу кріпиться в пересувному механізмі до верхньої кришки кювети. У воду був занурений мідний електрод, за допомогою герметичного кріплення в боковій стінці кювети. Об'єм кювети у формі куба становить 1 дм<sup>3</sup>, в одну з бокових стінок було вмонтовано кварцове віконце, для проведення спектроскопічних вимірювань та реєстрації світлин. Діаметр кварцового віконця складав - 50 мм. Відстань між металевим електродом і поверхнею води може змінюватися в діапазоні 1-15 мм. Для живлення тліючого розряду застосовується високовольтний випрямляч ( $U = 1-25$  кВ;  $I = 1-100$  мА).

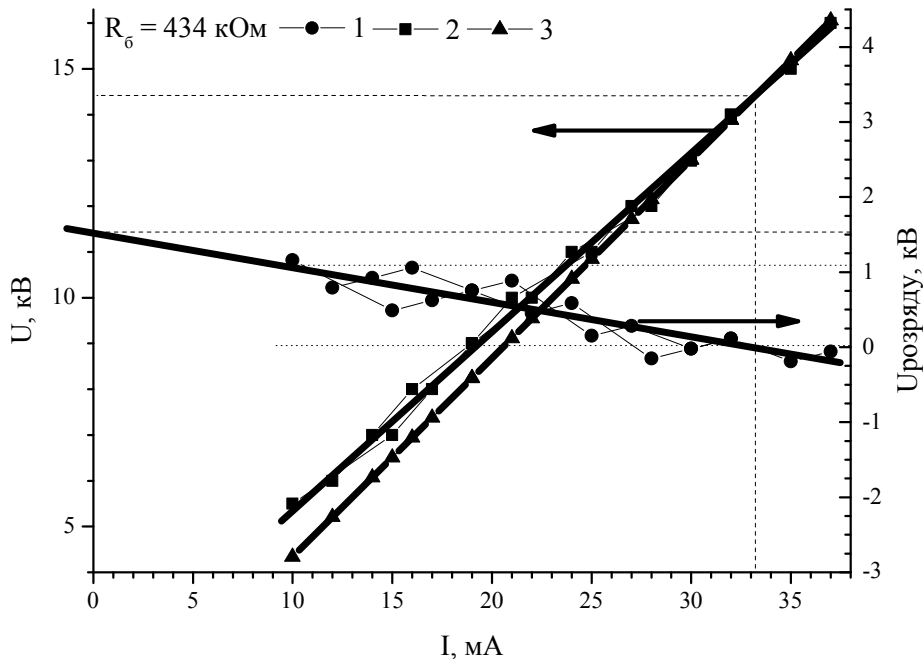
Схема експериментальної установки представлена на рис. 7.



**Рис. 7.** Схема експериментальної установки: 1 – кювета із оргскла; 2 – металевий електрод (голка); 3 – кварцове віконце, 4 – плазма розряду; 5 – поверхня води; 6 – занурений у рідину катод.



Для стабілізації розряду використовувався баластний опір  $R_0 = 434 \text{ кОм}$ . Навантажувальна характеристика розряду показана на рис.8.

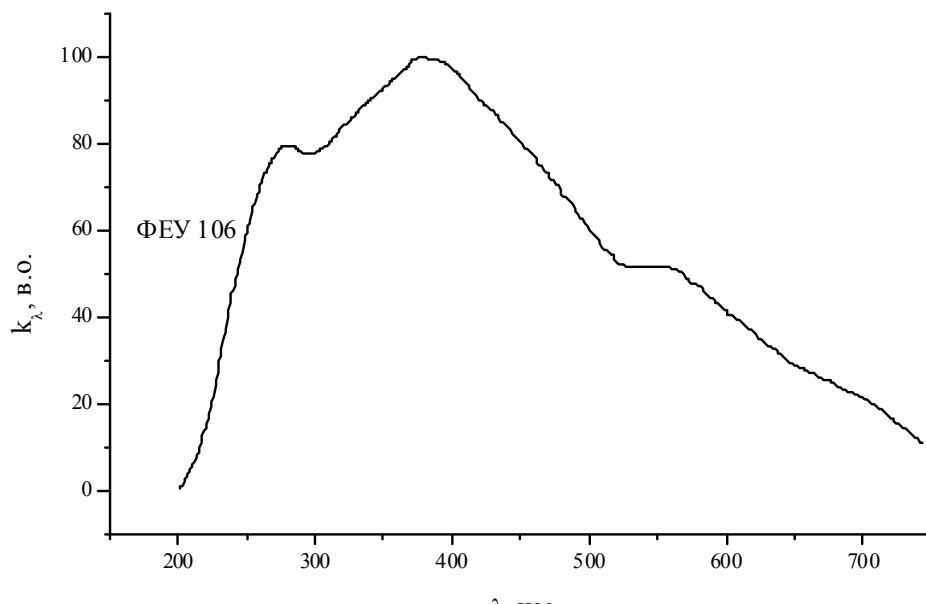


**Рис. 8.** Навантажувальна характеристика розряду (1), вольт-амперна характеристика блоку живлення (2), спад напруги на баластному опорі (3).

Робочий діапазон блоку живлення складає 17 кВ, 38 мА, а робочі точки при горінні розряду повинні знаходитися в діапазоні 0-1,2 кВ.

Випромінювання аналізується в спектральній області 200-700 нм за допомогою монохроматора **МДР-2** із дифракційними решітками (600-1200) штр./мм і розділенням за довжинами хвиль близько 0,2-0,4 нм. Реєстрація інтенсивності випромінювання проводиться за допомогою фотопомножувача **ФЕУ-106**, підсилювача **У5-9** та системи для автоматичної реєстрації спектрів на базі аналогово-цифрового перетворювача і **ЕОМ Pentium-2**.

Для співставлення інтенсивності у спектрах потрібно враховувати спектральну чутливість системи реєстрації випромінювання ( $k_\lambda$ ). На рис.9. наведено криву спектральної чутливості фотопомножувача та монохроматора МДР-2.



**Рис. 9.** Крива спектральної чутливості фотопомножувача ФЕУ-106 і монохроматора МДР-2.

## **5.2. Методика реєстрації світлин і характеристик тліючого розряду з катодом на основі дистильованої води.**

Світлини плазми тліючого розряду реєструються за допомогою цифрової камери з розділенням 10 мегапікселів. Відбір випромінювання здійснюється зі всієї ділянки свічення плазми через кварцове вікно. Світлини плазми тліючого розряду дають інформацію про просторову картину свічення та допомагають визначити оптимальні умови його одержання. Вони встановлюють закономірності між кількістю води над зануреним електродом та яскравістю розряду, та між інтенсивністю свічення і зміною міжелектродного проміжку. На основі зареєстрованих світлин визначається об'єм розряду і площа катодної плями.

Для вивчення просторових розподілів інтенсивності свічення плазми використовується пакет прикладних графічних програм, а для дослідження геометричних характеристик тліючого розряду – графічна обробка та еталон відстані.

Вольт-амперні характеристики розряду одержуються за допомогою кіловольтметра С-196 та міліамперметра М906. За допомогою вольт-амперних характеристик визначається електрична потужність, яка вноситься в тліючий розряд. З використанням значення потужності та об'єму розряду можна судити про величину питомої потужності, яка вноситься в плазму. Знаючи вольт-амперні характеристики та навантажувальну пряму можна запалювати розряд при максимально стабільному горінні, узгодженні із параметрами блока живлення та баластного опору при оптимальних умовах горіння тліючого розряду.

Катодне падіння потенціалу визначається при фіксованому струмі розряду на проміжку «анод-електроліт» як функція відстані катод-анод. Екстраполяція отриманої залежності до нульової відстані дає величину катодного падіння потенціалу  $U_k$ , яка визначає енергію позитивних іонів розряду, які бомбардують поверхню рідинного катода та вказує на енергію, яка необхідна електронам для іонізації молекул газу.

## **6. Результати досліджень (приклад).**

### **6.1. Світлини та електричні характеристики тліючого розряду з катодом на основі дистильованої води.**

З метою одержання інформації про просторову картину свічення та визначення оптимальних умов для проведення подальших експериментів виготовлено світлини плазми розряду. Із них можливо встановлення закономірностей між кількістю води над зануреним електродом, яскравістю розряду та зміною міжелектродного проміжку.

Безпосередньо біля поверхні катода є шар з різкими границями, який яскраво світиться. Його колір фіолетовий і в

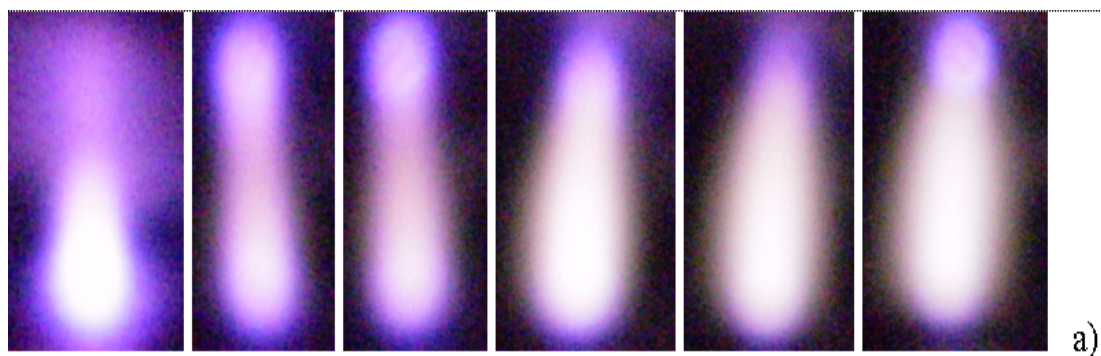
досліджуваному діапазоні параметрів не залежить від величини струму.

На рис.10. представлено світлинні розряду над дистильованою водою при різних міжелектродних проміжках, різних кількостях дистильованої води над зануреним електродом та значеннях струму розряду в діапазоні 12-32 мА. Як показали експерименти, оптимальним був проміжок над поверхнею зануреного у воду електрода в діапазоні 1,5-2,5 мм та міжелектродна віддаль 6-8 мм. Висока яскравість та однорідність розряду спостерігалась уже при струмі  $I = 22$  мА. При міжелектродній відстані  $d > 8$  мм розряд починав горіти нестабільно. Інтенсивність свічення тліючого розряду була максимальною при  $d = 7-8$  мм. При збільшенні величини струму форма розряду змінюється з конусоподібної до еліпсоподібної. Зі збільшенням кількості води над зануреним електродом інтенсивність випромінювання розряду зменшувалась.

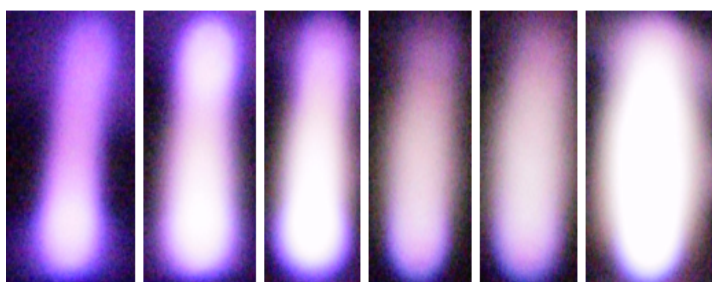
Перехід до конусоподібної форми відбувається при тим менших значеннях струму, чим менша відстань між електродами. Колір свічення розряду змінюється від синьо-білого до фіолетового. Із збільшенням струму область свічення на поверхні води (катодна пляма) мала форму кола, радіус якого зменшується. Цю закономірність можна найкраще спостерігати при збільшенні міжелектродного проміжку.

Інтенсивність випромінювання факела корелює із струмовою характеристикою, але тільки поблизу електрода. При віддаленні на 3–4 см вже виявляється тривале післясвітіння, це вказує на тривале існування збуджених станів молекул або їх кластерів, які локалізовані в периферійних областях розряду, де температура нижча. При віддаленні від електрода інтенсивність спектральних ліній спадає, а їх кількість зменшується.

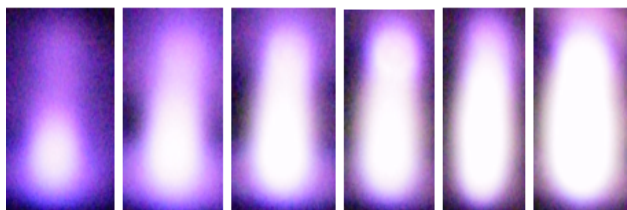
Плазма, що поширюється вгору, за рахунок гальмування на атмосферному повітрі охолоджується, розширюється і утворює в цій області велику кількість гідратованих



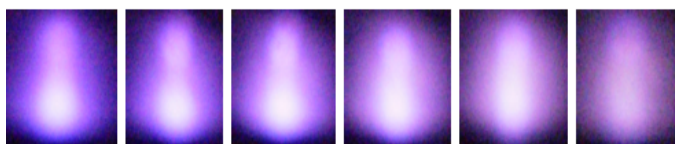
а)



б)



в)



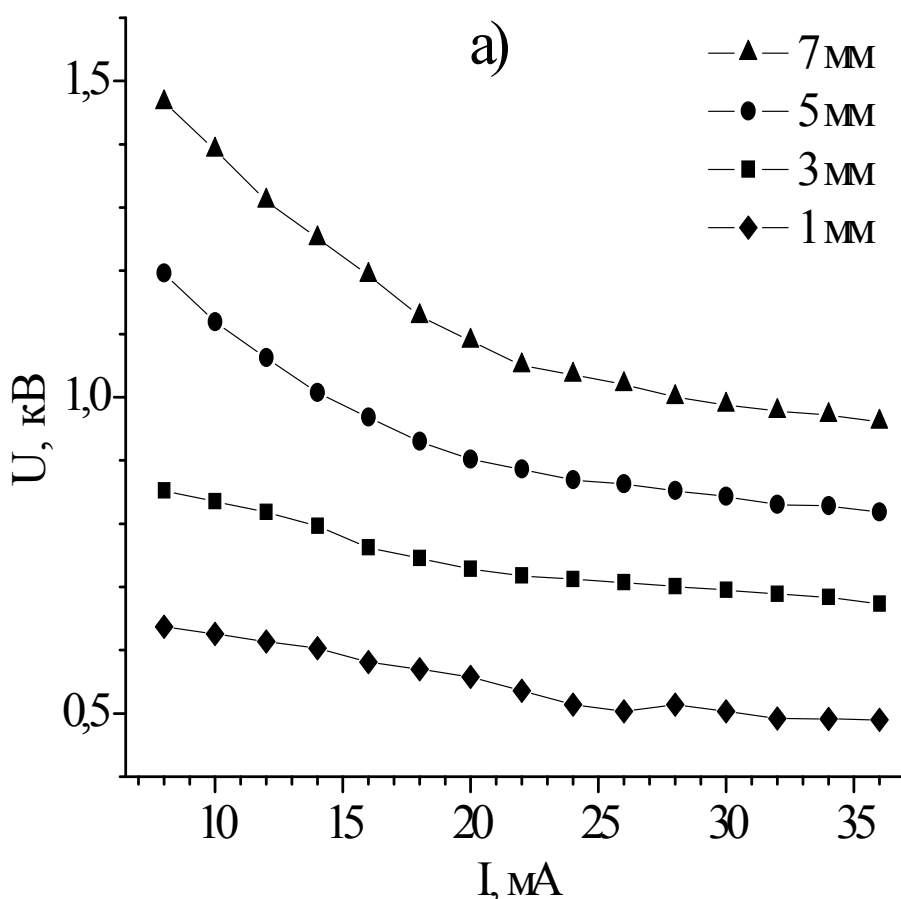
г)

**Рис. 10.** Світлини тліючого розряду над поверхнею дистильованої води: а) 1,5 мм рівень води над електродом, міжелектродний проміжок - 10 мм.; б) 3,5 мм - рівень води над електродом, міжелектродний проміжок - 8 мм; в) 5,5 мм рівень води над електродом, міжелектродний проміжок - 6 мм. г) 7,5 мм рівень води над електродом, міжелектродний проміжок - 4 мм. Величина струму змінювалась в порядку 12, 16, 22, 28, 32, 34 мА.

повільних іонів та іонів, що існують тривалий час. За подальшого поширення розряду над водою, стає важливим співвідношення опору повітряної плазми і опору води.

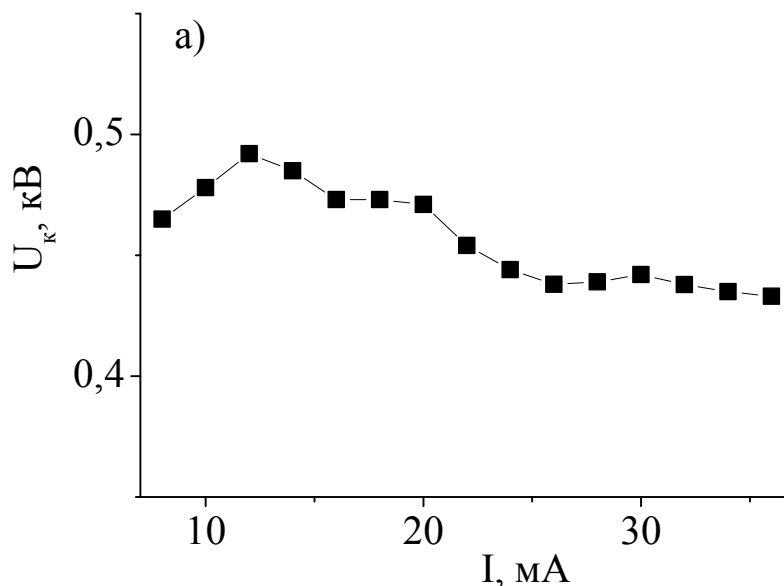
Поняття гідратовані іони є широким і охоплює комплексні іони, до складу яких входять молекули води і її складові  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ . Крім того, до них входять іони натрію, заліза, хлору та інші компоненти, присутні у водопровідній воді. Енергозапас гідратованих іонів порівняно невеликий, внутрішня енергія гідратованих іонів може знаходитися в межах величин енергії хімічних реакцій та, на рівні енергій зв'язку комплексних іонів.

На рис.11. представлено вольт-амперні характеристики тліючого розряду з катодом на основі дистильованої води.



**Рис. 11.** Вольт-амперні характеристики для тліючого розряду з катодом на основі дистильованої води.

На **рис.12.** представлено катодний спад потенціалу для тліючого розряду з катодом на основі дистильованої води.



**Рис. 12.** Катодний спад потенціалу для тліючого розряду на основі рідинного катоду.

В області струмів до 12 мА спостерігається різке збільшення катодного падіння потенціалу у випадку розряду з катодом на основі дистильованої води. У випадку дистильованої води катодне падіння потенціалу більше на величину приблизно 200 В від спаду напруги для випадку коли рідина служить анодом. У випадку рідкого катоду спостерігались три характерні області зміни напруги при наступних струмах розряду: 10-18, 19-30, 31-36 мА. В області струмів 18-26 мА катодне падіння потенціалу для випадку рідкого катоду та рідкого аноду зростає. В той час як в області 10-18 та 31-36 мА катодний спад напруги веде себе протилежно для рідкого катоду та аноду для дистильованої води, хоча необхідно відмітити зменшення катодного спаду напруги із струмом. Спад напруги залежить від матеріалу електродів та стабільності їх поверхні, складу газової суміші. Підвищення катодного спаду напруги може

бути наслідком більших енерговитрат на утворення іонів та іонізацію, а так як при рості струму розрядний проміжок збагачується молекулами з меншим потенціалом іонізації ніж азот (пари води, гідроксил та утворення оксиду азоту) то найбільш імовірною причиною підвищення катодного спаду напруги виступає підвищення концентрації електровід'ємних молекул. Крім того, велике значення мають емісійні властивості електродів, що значно впливає на затрачену для іонізації енергію в газі.

Величина анодного падіння залежить від газу, умов розряду, стану поверхні анода та температури. У кожному газі при малих значеннях струму анодне падіння потенціалу співрозмірне із потенціалом іонізації та суттєво менше катодного. Різниця у величинах катодного і анодного падіння потенціалу пов'язана з тим, що густина електронного струму в анодному шарі змінюється на незначну величину, а густина іонного струму збільшується пропорційно до величини відношення рухливостей зарядів. Іонний струм утворюється при народженні зарядів, причому для цього електрон повинен здійснити невелике число іонізацій. Для утворення катодного шару електронам треба створити на три порядки більше іонізацій.

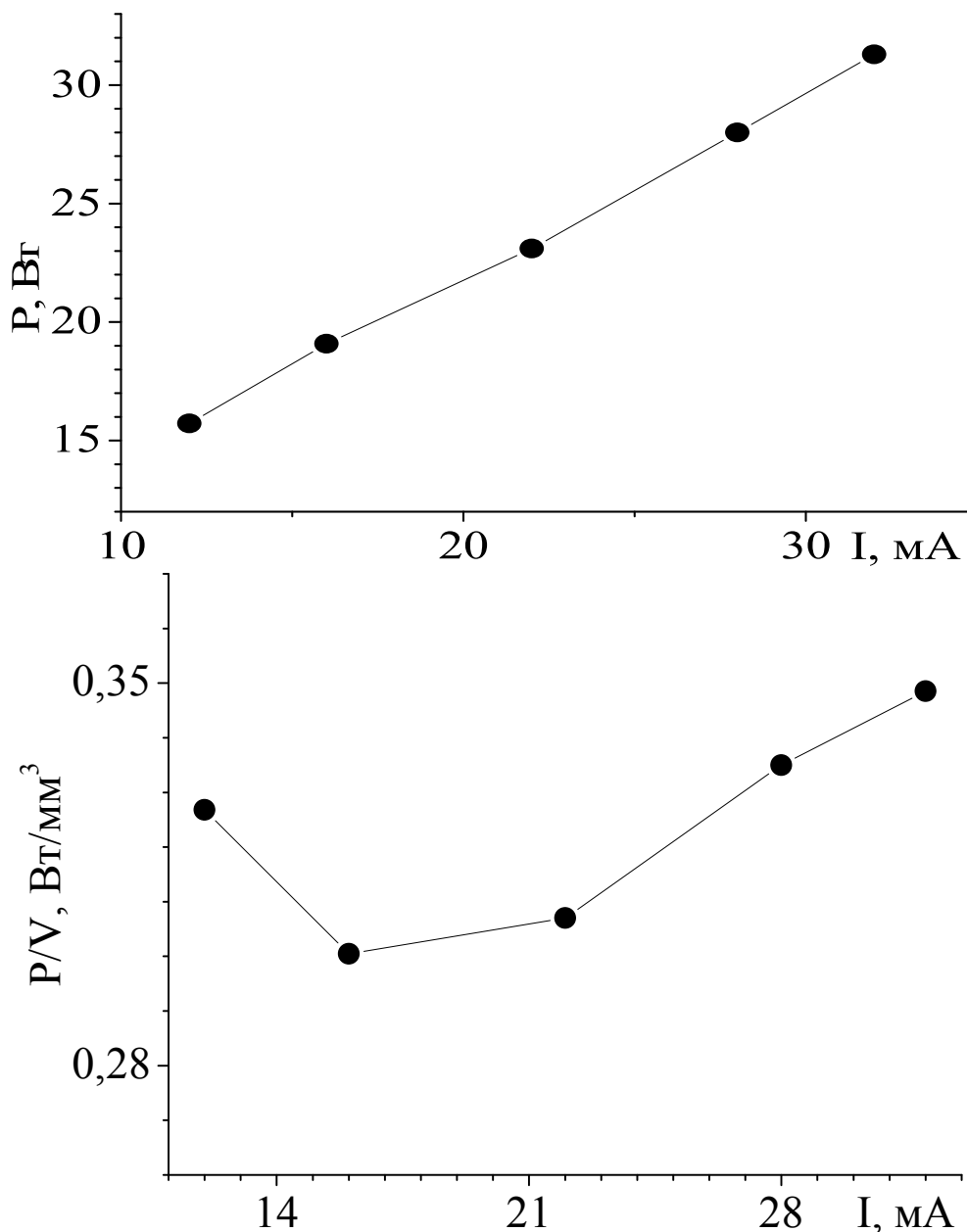
Потужність, яка вносилась в тліючий розряд, у випадку водяного катода складала 15-32 Вт (див. рис.13.). Питома потужність зменшувалася при рості струму 12-16 мА, після чого зростала. Об'єм розряду зменшувався до струму 22 мА, після чого зростав (див. рис.14.). Така поведінка розряду спричинена поступовим збільшенням концентрації гідроксилу та водяної пари в розрядному проміжку, а після 22 мА також різким збільшенням концентрації **NO**.

Як видно з рис.13., в позитивному стовпі з ростом струму накопичуються заряджені частинки, причому після 22 мА ця залежність зростає швидше. Площа катодної плями зменшується до струму 19 мА, разом із зменшенням прояву азоту в розряді, далі зростає до струму 25 мА (рис.15.), коли в розряді домінує гідроксил, після чого знову зменшується,

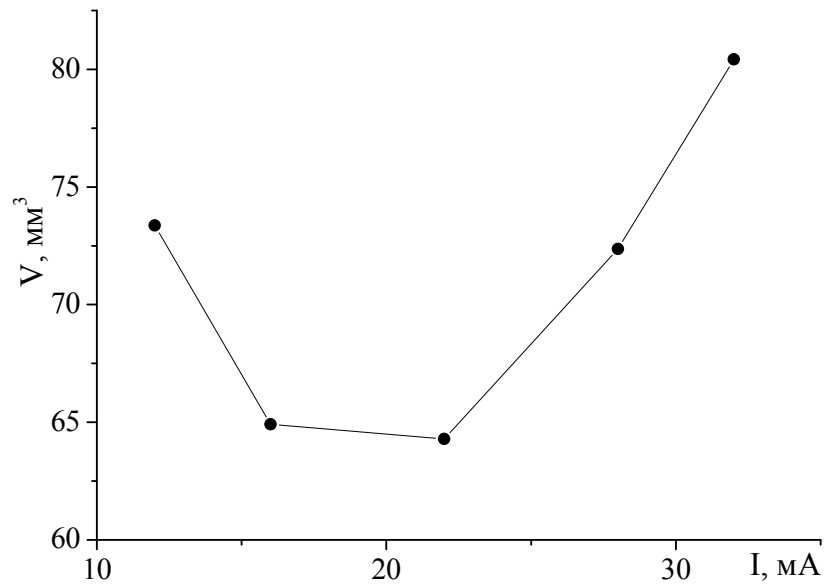


що пов'язано із збагаченням розрядного проміжку продуктами хімічних реакцій.

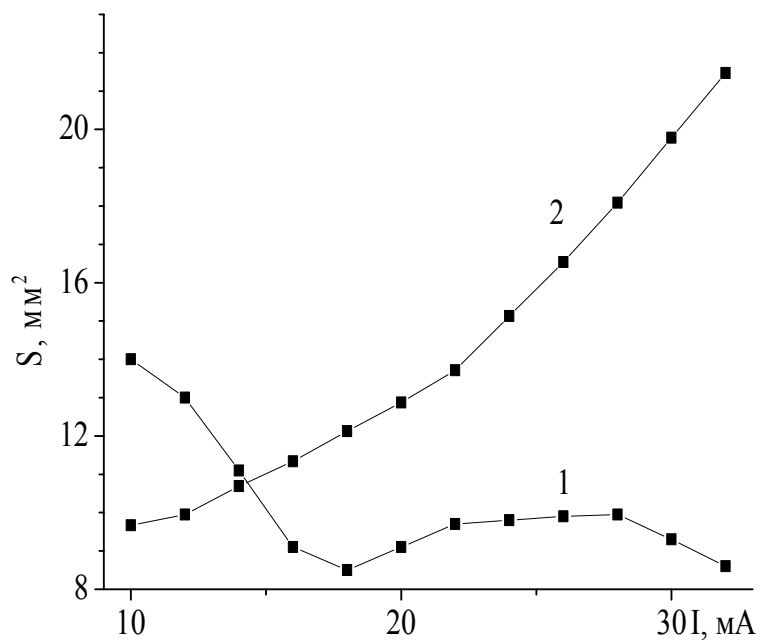
Таким чином, оптимальним по площі для обробки води є припороговий режим (10 мА), а для синтезу хімічних сполук під дією розряду є струми вище 25 мА, коли об'єм розряду зростає. З огляду на утворення електровід'ємних молекул найкращі умови спостерігаються при струмі 25 мА.



**Рис. 13.** Залежність потужності та питомої потужності, яка вноситься в розряд від струму розряду.



**Рис. 14.** Залежність об'єму розряду від струму.



**Рис. 15.** Залежність площі катодної плями (1) та поперечного перерізу позитивного стовпа (2) від струму розряду.

## 6.2 Емісійні характеристики плазми тліючого розряду з рідинним катодом.

Досліджувались спектри випромінювання тліючого розряду з рідинним катодом над поверхнею дистильованої

води при  $d = 8$  мм та товщині шару води над зануреним електродом - 2 мм. Спектри наведені на рис.16. з них випливає, що у спектрах домінує друга позитивна система молекули нітрогену з максимумом на переході  $N_2$  337,1 нм  $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi (0;0)$  та спостерігається випромінювання гідроксилу з максимумом на переході  $OH$  306,4 нм  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi (0;0)$  і її чотири канти. З меншою інтенсивністю спостерігалось випромінювання смуг молекули  $NO$  з максимумом на переході  $NO$  247,8 нм  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi (0;^2P_1)$ . У спектрах також було зафіксовано випромінювання атома водню 656 нм  $H_\alpha$ .

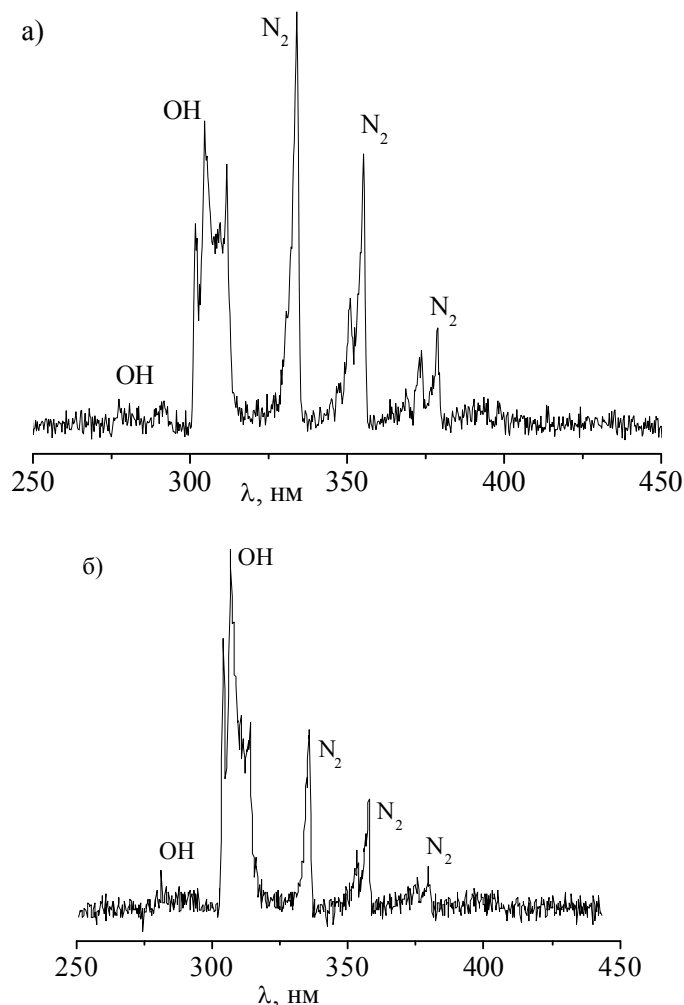
Найбільш інтенсивна смуга  $OH$  знаходиться в області довжин хвиль 303-316 нм, але із ростом струму розряду максимум інтенсивності випромінювання у смузі зміщується у сторону менших довжин хвиль. Така поведінка випромінювання в цьому спектральному діапазоні, імовірно, пов'язана із збільшенням густини парів води при більших струмах розряду, аналогічно тому, що простерігалось в тліючому розряді на суміші  $He - H_2O$  при підвищеній густині парів води ( $\sim 2$  кПа), так і в бар'єрному розряді в крапельно-повітряному середовищі. В цих випадках випромінювання плазми в спектральному діапазоні 303 – 316 нм може бути інтерпретовано як випромінювання малих кластерів на основі гідроксильної групи ( $OH_n^*$ , де  $n \geq 2$ ).

Випромінювання гідроксилу із набагато меншою інтенсивністю спостерігалось також в області 275-290 нм і належить переходу  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi (1;0)$ .

Для молекули нітрогену випромінювання другої позитивної системи представлено, в основному, трьома інтенсивними смугами. Крім найінтенсивнішої, з максимумом при переході  $N_2$  337,1 нм  $C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi (0;0)$ , також спостерігались менш інтенсивні смуги з максимумами при довжинах хвиль 357,7 нм (0;1), 375,5 нм (1;3), 380,5 нм (0;2).

З рис.17. випливає, що при збільшенні струму розряду інтенсивність смуги  $OH$  зростає, а  $N_2$  зменшується. Детальніше аналізуючи зміну інтенсивності смуги  $OH$  від

сили струму в розряді бачимо, що характер залежності змінюється при струмі 26 мА, після чого починає зростати швидше. При малих струмах розряду переважала інтенсивність випромінювання молекули азоту. Проте із ростом струму до 19-20 мА інтенсивність випромінювання молекул азоту різко

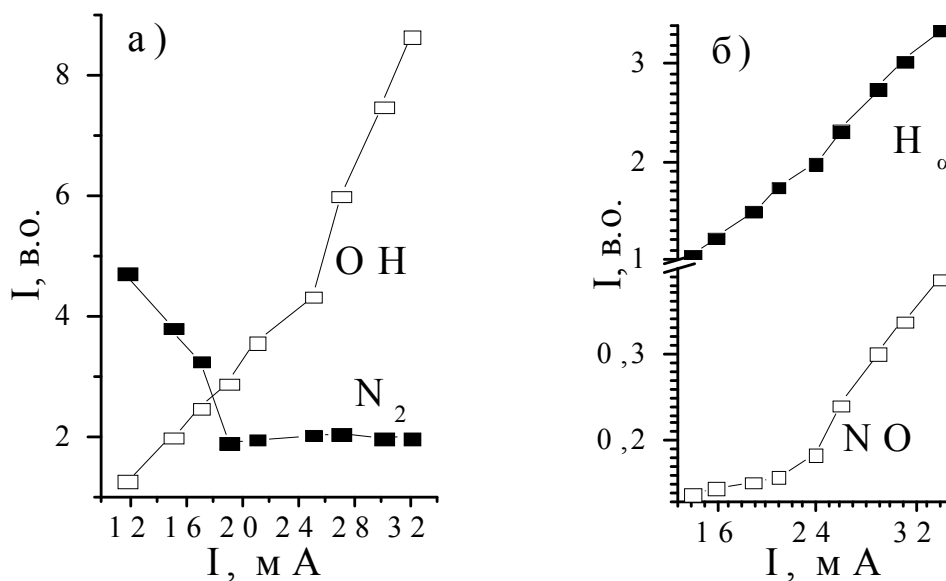


**Рис. 16.** Інтегральні спектри розряду над поверхнею дистильованої води при різних значеннях струму а) 12 мА, б) 32 мА.

спадає, після чого змінюється мало. Імовірно, що у розрядній плазмі відбуваються фізико-хімічні процеси, які приводять до гасіння випромінювання молекул азоту. Збудження молекули  $N_2$  може передаватися до молекул з меншими енергіями дисоціації, а також можливий розпад даної молекули із утворенням молекули  $NO$ . При рості

струму розряду утворення заряджених часток, які переносять заряд, буде відбуватись внаслідок іонізації молекул з меншою енергією іонізації, а також через підвищення концентрації молекул води в катодній області. Як впливає з рис.17., при струмі  $I > 24$  мА інтенсивність випромінювання молекули **NO** різко зростає. Подібний характер зміни випромінювання **OH** та **H $\alpha$**  вказує на те, що атоми водню утворюються внаслідок розпаду **OH**, або при одному і тому самому процесі – взаємодії плазми з поверхнею води, руйнування якої може призвести до утворення атома водню і радикалу **OH**.

Це можливо пояснити розпорошенням та випаровуванням води з катодної плями. Інтенсивність смуги 337,1 нм **N $_2$**  більша інтенсивності смуги 308,9 нм **OH** і її фіолетовий кант перекриває червоний.



**Рис. 17.** Залежність інтенсивності випромінювання розряду від сили струму: а) **OH** 306,4 нм  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi (0;0)$  та **N $_2$**  337,1 нм  $^3\Pi \rightarrow ^3\Pi (0;0)$  (при напрузі **ФЕП** 700 В); б) **NO** 247,8 нм  $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi (0;^2P_1)$  і **H $\alpha$**  656,2 нм (при напрузі **ФЕП** 1060 В).

Вивчення характеристик іскрового розряду над поверхнею води в замкненому об'ємі при атмосферному тиску повітря показало, що кисень швидко «вигорає», а густина молекул азоту змінюється незначно напротязі досить великого часу ( $\tau \sim 100$  годин). Це дає можливість для розробки відпаяних випромінювачів на молекулах азоту та продуктах розпаду парів води.

## **7. Порядок виконання роботи**

- 7.1. Зібрати схему експериментальної установки.
- 7.2. Дослідити просторові характеристики тліючого розряду над поверхнею дистильованої води.
- 7.3. Виміряти вольт-амперні характеристики тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при різних віддальх між анодом і поверхнею води, на основі яких визначити залежність катодного падіння потенціалу від величини струму розряду.
- 7.4. Зареєструвати спектр випромінювання плазми із середини розрядного проміжку тліючого розряду над поверхнею дистильованої води при віддалі між анодом і поверхнею води – 8 мм.
- 7.5. Дослідити залежність інтенсивності випромінювання смуг з максимумом при довжині хвилі: 309 нм та 337,1 нм.

## **8. Контрольні запитання**

1. Охарактеризуйте основні параметри та характеристики тліючого розряду в повітрі між електролітним катодом та металевим анодом.
2. Чим відрізняються тліючі розряди між твердими металевими електродами та між рідинним неметалевим і металевим електродами ?
3. Від яких чинників залежить вигляд тліючого розряду в повітрі атмосферного тиску над поверхнею води ?
4. В якому діапазоні параметрів існує стійкий розряд між неметалевим рідинним та металевим електродами ?
5. В чому полягає сутність механізму емісії електричних зарядів в тліючому розряді над поверхнею води і електролітів ?

6. Охарактеризуйте механізми потрапляння речовин, розчинених у воді, в плазму тліючого розряду над поверхнею електроліту.
7. Охарактеризуйте кінетичну схему процесів, що відбуваються в околі міжфазної границі «газовий розряд-електролітний катод».
8. Наведіть основні характеристики та параметри в плазмі між електролітним катодом і металевим електродом.
9. В чому полягає сутність процесів перенесення речовин розчинів в область плазми через міжфазну границю «плазма-рідина»?
10. На яких процесах ґрунтується механізм  $\gamma$  – емісії електронів з електролітних розчинів ?
11. Якими є умови прояву умови прояву свічення атомів лужних металів в тліючому розряді над поверхнею розчинів хлоридів лужних металів у дистильованій воді ?
12. Охарактеризуйте енергетичні характеристики поверхневого шару електроліту в тліючому розряді над його поверхнею.
13. Від яких чинників залежить величина параметра **pH** після дії на розчини тліючого розряду над його поверхнею ?
14. Охарактеризуйте систему запалювання тліючого розряду в повітрі атмосферного тиску між двома рідинними електродами на основі технічної води.
15. Наведіть основні параметри та характеристики тліючого розряду між водяними електродами.

### Перелік літератури

1. Гайсин Ф. М., Сон Э. Е. Электрические разряды в парогазовой среде с нетрадиционными электродами с электролита // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Под редакцией Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. С.241-246.
2. Гайсин М.Ф., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. Свердловск: Изд. Урал ун-та, 1989, 432с.
3. Richmonds C., Sankaran R.M. Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations // Appl. Phys. Lett. 2008. V.93. 131501. (3).
4. Chen Q., Kaneko T., and Hatakeyama R. Effects of ionic liquid electrode on pulse discharge plasma in the wide range of gas pressure // Journal of Appl. Phys. 2010. V.108. 103301. (6 pp).
5. Bruggerman P., Liu J., Degroote J., Kong M.G., Vierendeels J., and Leys C. Dc excited glow discharges in atmospheric pressure air in pin-to-water electrode systems // J. Phys. D: 2008. V.41. 215201. (11 pp).

6. Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Анионный перенос отрицательного заряда из электролитического катода в газоразрядную плазму // Электронный журнал «Исследовано в России». [http:// zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/222.pdf](http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/222.pdf). С.2352-2361.
7. Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Эмиссия электронов и самоподдержание разряда в условиях водного электролитического катода//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. [www.chemphys.edu.ru/ pdf/2007-01-16-001.pdf](http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-01-16-001.pdf).
8. Поляков О.Б., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Эмиссия электронов на межфазной границе газоразрядная плазма - электролитный катод // Химия Высоких Энергий. 2007. Т.14. №6. С.534-536.
9. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука. 1987. 592 с.
10. Чумадова Е.С., Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А. Образование и гибель активных частиц в жидком катоде под действием разряда атмосферного давления // Химия и химическая технология. 2008. Т.51, вып.11. С.29-32.
11. Хлюстова А. В. Процессы переноса компонентов раствора I–I электролитов в системе плазма-раствор // Автореферат. канд. дисс. Иваново. 2004. 16 с.
12. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Хорев М.С. Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора // Прикладная физика. 2008. №.5. С.40-44.
13. Баринов Ю.А., Каплан В.Б., Рождественский В.В., Школьник С.М. Определение концентрации электронов в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении по поглощению зондирующего СВЧ излучения // Письма в ЖТФ. 1998. Т.24, №23, С.52-57.
14. Баринов Ю.А., Школьник С.М. Зондовые измерения в разряде с жидкими неметаллическими электродами в воздухе при атмосферном давлении // ЖТФ. 2002. Т.72, вып.3, С.31-37.



*Навчальне видання*

**Ласлов Гейза Елемирович, Шуаїбов Олександр Камілович**

**Лабораторний практикум з курсу  
«Актуальні проблеми фізики»**

**Методичний посібник  
для самостійної роботи студентів-магістрів,  
які спеціалізуються на кафедрі квантової електроніки**

Формат 60x84/16. Умовн. друк. арк. 8,8. Зам. № 6. Наклад 100 прим.  
Видавництво УжНУ «Говерла».  
88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18. E-mail: hoverla@i.ua

*Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції –  
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*