

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

О.К. ШУАІБОВ, А.О. МАЛІНІНА, О.М. МАЛІНІН

**НОВІ ГАЗОРОЗРЯДНІ МЕТОДИ
ОДЕРЖАННЯ СЕЛЕКТИВНОГО
УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО І ВИДИМОГО
ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА СИНТЕЗУ
НАНОСТРУКТУР ОКСИДІВ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

Монографія

Ужгород
2019

УДК 53(02.064)

Ш 95

Шуаїбов О.К., Малініна А.О., Малінін О.М. Нові газорозрядні методи одержання селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання та синтезу наноструктур оксидів перехідних металів: монографія. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 188 с. Іл. 83. Таблиць 6. Бібл.: 181. Укр. мовою. ISBN 978-617-7333-80-6

В монографії представлено результати систематичних досліджень характеристик плазми точкових імпульсно-періодичних ламп на парах Cu, Zn, Fe та халькопіритів (CuInSe_2 , CuSbSe_2) при ектонному внесенні парів в розрядний проміжок перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску. Лампи випромінювали в бактерицидній ділянці спектру, були джерелом потоку наноструктур оксидів міді, цинку і заліза, а також халькопіритів, що може бути використано для синтезу тонких наноструктурованих плівок в фотовольтаїчних пристроях.

Досліджено характеристики газорозрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з інертними газами та азотом. Виялено механізми введення енергії розряду на верхні енергетичні рівні ексиплексних молекул, що випромінюють одночасно в ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонах, що дали можливість здійснити ефективну перекачку енергії зовнішнього джерела. Матеріали монографії можуть знайти застосування в хімії, мікро-наноелектроніці, біології, медицині, екології та сільському господарстві.

Монографія може бути використана в навчальному процесі для аспірантів і магістрів, які спеціалізуються в галузі фізичної електроніки та нанотехнологій.

Рецензенти:

Боровик Олександр Олександрович – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту електронної фізики НАН України;

Жихарєв Володимир Миколайович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики напівпровідників УжНУ.

*Рекомендовано до друку
Вченою радою ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
(протокол №4 від 21 березня 2019 р.)*

*Рекомендовано до друку Редакційно-видавничою радою
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
(протокол №3 від 19 березня 2019 р.)*

ISBN 978-617-7333-80-6

© О.К. Шуаїбов, А.О. Малініна,
О.М. Малінін, 2019

ЗМІСТ

Вступ	6
1. Характеристики і параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді, цинку, заліза та халькопіритів в повітрі	9
1.1. Стан дослідження сильнострумових наносекундних розрядів в повітрі у сильно перенапружених розрядних проміжках	10
1.2. Ерозія металевих електродів в сильнострумових наносекундних розрядах	22
1.3. Актуальність, перспективи застосування, методика і техніка дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду в повітрі	28
1.4. Характеристики перенапруженого наносекундного розряду між електродами з перехідних металів в повітрі атмосферного тиску	35
1.5. Характеристики і параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопіритів (CuInSe_2 , CuSbSe_2) в повітрі	50
1.6. Числове моделювання параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі з малими домішками парів міді	66
Висновки по розділу 1	72
2. Характеристики наноструктур оксиду міді, цинку і заліза, синтезованих з плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску	74
2.1. Стан дослідження синтезу наноструктур оксидів перехідних металів з використанням нових газорозрядних методик	76
2.2. Методика і техніка експерименту	93
2.3. Оптичні характеристики наноструктур	96
Висновки по розділу 2	105
3. Характеристики та параметри плазми бар'єрного розряду на робочих сумішах ексиламп	106
3.1. Стан досліджень	106
3.2. Техніка експерименту та методика визначення параметрів і характеристик газорозрядної плазми в робочих сумішах ексиламп.....	108
3.2.1. Газорозрядна кювета	108
3.2.2. Експериментальні установки	110
3.2.3. Система реєстрації оптичних та електричних характеристик	111

3.2.4. Система вакуумної відкачки і газонаповнення	115
3.2.5. Контрольні експерименти	115
3.2.6. Теоретичний метод встановлення характеристик та параметрів плазми	117
3.3. Результати з досліджень оптичних характеристик та параметрів ексиламп на основі газоразрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з гелієм, азотом та ксеноном	121
3.3.1. Оптичні характеристики газоразрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з гелієм, ксеноном та азотом	122
3.3.2. Характеристики та параметри газоразрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з гелієм та азотом	130
3.3.3. Характеристики та параметри газоразрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з гелієм та ксеноном	136
3.3.4. Обговорення результатів досліджень	139
3.4. Результати з досліджень оптичних характеристик та параметрів ексиламп на основі газоразрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з неоном і ксеноном	145
3.4.1. Спектральні та електричні характеристики газоразрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з неоном та ксеноном	146
3.4.2. Характеристики і параметри газоразрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з неоном та ксеноном	151
3.4.3. Обговорення результатів досліджень	157
Висновки по розділу 3	161
Заключення	163
Список використаних джерел	165

Список умовних скорочень

ОРШЕЛ-об'ємний розряд ініційований пучком електронів

УФ-ультрафіолет

ВУФ-вакуумний ультрафіолет

ФЕП-фотоелектронний помножувач

ЕЛУ-електронний лінійний помножувач

E/N-приведена напруженість електричного поля

ФРЕЕ-функція розподілу електронів за енергіями

СЕМ-скануюча електронна мікроскопія

НЧ-наночастики

ВАХ-вольт-амперні характеристики

ГК-газорозрядна кювета

СОН-система відкачки і напуску газів

ГВН-генератор високовольтних імпульсів

СП-самописець

У-підсилювач

ІМ- вимірювач потужності випромінювання

ПР-пояс Роговського

Ф-світофільтр

БР-бар'єрний розряд

DBD- бар'єрний розряд атмосферного тиску

ВСТУП

На даний час актуальною проблемою є розробка нових екологічно безпечних безртутних джерел інтенсивного ультрафіолетового випромінювання в бактерицидній ділянці спектру (190-250 нм) для застосування в медицині, біології, хімії, сільському господарстві, харчовій промисловості та мікронанотехнологіях. Основна небезпека газорозрядних ртутних ламп, які ще широко використовуються в різних оптичних технологіях, пов'язана з утилізацією їх газорозрядних трубок, що містять ртуть. Особливо перспективними можуть стати відкриті джерела спонтанного УФ випромінювання на атомах та іонах перехідних металів (Zn, Cu, Fe тощо), у яких відсутня герметична кварцова оболонка і які здатні працювати при атмосферних тисках повітря. Найбільш простим способом внесення парів цих металів може бути ектонний механізм, при якому в сильному електричному полі перенапруженого сильнотривого наносекундного розряду за рахунок мікровибухів неоднорідностей поверхні металевих електродів, практично при кімнатних температурах випромінювача, в розрядний проміжок вноситься достатня кількість парів матеріалу електродів. Актуальною є також проблема синтезу наноструктур оксидів перехідних металів і халькопїритів з використанням плазми перенапруженого наносекундного розряду на тверду діелектричну підкладку, розміщену біля розрядного проміжку.

В зв'язку з цим в 2016-18 рр. в Проблемній науково-дослідній лабораторії фізичної електроніки ДВНЗ «УжНУ» були проведені дослідження характеристик і параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді, цинку, заліза і халькопїритів (CuInSe_2 , CuSbSe_2) в повітрі атмосферного тиску; були синтезовані на діелектричних підкладках тонкі наноструктуровані плівки оксидів міді, цинку і заліза в присутності потужного УФ випромінювання розряду у спектральному інтервалі 200-250 нм, що дозволило впливати на їх оптичні характеристики.

Другим напрямком експериментальної роботи було дослідження з встановлення закономірностей, характеристик і параметрів плазми імпульсно-періодичного бар'єрного розряду та високочастотного бар'єрного розряду з синусоїдальною формою імпульсів накачки в робочих сумішах ексилампи. Таке джерело відзначається збільшеною потужністю в окремих спектральних смугах випромінювання в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Ряд проблем, що виникли на сучасному розвитку науки і технологій потребують створення ефективних ексиплексних джерел випромінювання, які одночасно випромінюють багато спектральних смуг і ліній в заданих спектральних діапазонах. Такими проблемами є збереження енергоресурсів планети, удосконалення "штучного" фотосинтезу. Дослідження характеристик і параметрів плазми багатохвильових ексиплексних ламп з високим ресурсом роботи дає можливість знаходження додаткових механізмів введення енергії розряду на верхні енергетичні рівні ексиплексних молекул, що випромінюють одночасно спектральні смуги і лінії в ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонах, так і здійснити ефективну перекачку енергії зовнішнього джерела. Це дозволяє вирішити проблему розробки багатохвильових ламп з керованими спектральними характеристиками та екологічно безпечним робочим середовищем.

Дослідження авторами проекту були направлені на встановлення фізики процесів, які визначають основні характеристики ексилампи на робочих сумішах інертних газів і азоту з малими домішками парів дийодиду ртуті, з накачуванням імпульсно-періодичним та високочастотним розрядом з синусоїдальною формою імпульсів накачки. Досліджено ряд фізико-хімічних процесів, що ведуть до утворення ексиплексних молекул, які випромінюють одну спектральну смугу і одночасно спектральні смуги і лінії в УФ та видимому спектральних діапазонах. Результати досліджень дали можливість виявити шляхи розробки ефективних багатохвильових джерел випромінювання ексиламп з керованими спектральними характеристиками.

У першому розділі монографії наведено характеристики і параметри плазми наносекундного розряду з ектонним механізмом внесення парів металів в розрядний проміжок між електродами з міді, цинку, заліза та халькопіритів в повітрі атмосферного тиску, які є точковими джерелами УФ-випромінювання і які перспективні для синтезу наноструктур оксидів перехідних металів.

У другому розділі монографії приведено опис методики і умов синтезу наноструктур оксидів перехідних металів та їх оптичні характеристики, які були одержані при умовах інтенсивного опромінення підкладки інтенсивним УФ-випромінюванням в спектральному інтервалі 200-250 нм.

У третьому розділі монографії приводяться характеристики і параметри плазми ексилампи на робочих сумішах інертних газів і азоту з малими добавками парів дийодиду ртуті, з накачуванням імпульсно-періодичним та високочастотним розрядом з синусоїдальною формою імпульсів накачки. Встановлена фізика процесів, які визначають основні характеристики ексилампи, що випромінює одну смугу і одночасно смуги та спектральні лінії в УФ і видимому діапазонах.

Автори висловлюють подяку викладачам кафедри квантової електроніки і співробітникам Проблемної науково-дослідної лабораторії фізичної електроніки к. ф.-м.н. Олександрю Міні, к.ф.-м.н. Михайлу Чучману, Золтану Гомокі, Ігорю Шевері та Владиславу Данилу за активну участь в експериментальних дослідженнях характеристик і параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду, а також к. ф.-м.н. Роману Голомбу і к. ф.-м.н. Івану Січці за допомогу в дослідженні оптичних характеристик наноструктур оксидів перехідних металів.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ І ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ ПЕРЕНАПРУЖЕНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ МІЖ ЕЛЕКТРОДАМИ З МІДІ, ЦИНКУ, ЗАЛІЗА ТА ХАЛЬКОПРИТІВ В ПОВІТРІ

Загальні питання фізики, техніки та основних механізмів запалювання імпульсних розрядів в газах атмосферного тиску, в тому числі і у повітрі розглянуті в монографії [1]. Специфіка же генерації просторово-однорідних наносекундних та субнаносекундних розрядів в газах високого тиску наведена в оглядах [2-4]. Проте на даний час єдиної точки зору на механізм генерації втікаючих електронів в сильно перенапружених імпульсних розрядах ще не вироблено, оскільки автор огляду [4] висловив повне несприйняття механізму втечі електронів, що був запропонований авторами [3]. Проте незважаючи на це, в останні роки тематика дослідження наносекундних розрядів в режимі сильного перенапруження розрядного проміжку інтенсивно розвивається, а самі розряди знаходять все ширше коло застосувань в різних технологіях [5,6]. Зокрема, в працях [7,8] повідомляється про успішне застосування імпульсного об'ємного розряду, який був ініційований пучком втікаючих електронів і забезпечував високий рівень густини потужності (більше 100 МВт/см^3) збудження сумішей інертних газів високого тиску. Це дозволило одержати інтенсивні (до сотень кВт/см^3) потоки спонтанного випромінювання гомо- і гетероядерних молекул інертних газів в області вакуумного ультрафіолету, що ефективно утворювались в такій газорозрядній плазмі. Отримані результати показали, що при цих умовах накачування може виявитись перспективним створення лазерів високого тиску на переходах гомо- і гетероядерних молекул інертних газів.

1.1. Стан дослідження сильноточових наносекундних розрядів в повітрі у сильно перенапружених розрядних проміжках

З літератури відомо про створення УФ і ВУФ-джерел випромінювання, в яких для збудження використовується об'ємний розряд, ініційований пучком електронних лавин (ОРИПЕЛ) [8-10]. Такі джерела дозволяють при малих частотах повторення отримувати великі (близько 1 МВт в праці [8]) імпульсні потужності випромінювання в УФ-області спектру і короткі за тривалістю імпульси. Однак для формування ОРИПЕЛ зазвичай використовують імпульси напруги з амплітудою більшою за 100 кВ і міжелектродні проміжки в 1 см і більше. В праці [11] була встановлена можливість використання режиму ОРИПЕЛ для створення мініатюрних джерел, що працюють при частоті проходження імпульсів до 1 кГц. Тривалість імпульсу випромінювання смуг 2^+ системи молекули азоту при міжелектродному зазорі 2 мм в повітрі атмосферного тиску складала ~ 3 нс. Дифузний розряд в повітрі атмосферного тиску формувався між двома електродами з малим радіусом кривизни за рахунок використання посилення електричного поля на електродах і застосування імпульсів напруги субнаносекундної тривалості з амплітудою ~ 14 кВ. Метою цієї роботи було створення точкової УФ-лампи з об'ємом випромінювання плазми меншим за 1 мм^3 , яка б працювала в імпульсно-періодичному режимі. Проведення даної роботи стимулювали результати спектральних досліджень праць [11,12]. Було виявлено, що при зменшенні міжелектродного проміжку в спектральній області 200-230 нм з'являється нова смуга, яка мала слабу інтенсивність в порівнянні з випромінюванням смуг 2^+ системи азоту. В експериментах, результати яких представлені в праці [10], використовувався генератор FPG-10 з амплітудою імпульсів напруги в передаючій лінії до 12,5 кВ. Ця збірка генератора, забезпечувала при роботі на узгодженому навантаженні малу тривалість імпульсу напруги на напіввисоті (~ 1 нс) з тривалістю фронту $\sim 0,2$ нс на рівні 0,1-0,9. Генератор підключався до

газорозрядного проміжку 50-омним кабелем довжиною ~ 1 м. Розряд формувався в повітрі атмосферного тиску між двома голковими електродами з нержавіючої сталі, в якості яких використовувалися стандартні медичні голки з зовнішнім діаметром 0,5 мм. Дослідження проводилися при віддальх між електродами 0,5; 1 і 2 мм і частотах слідування імпульсів від 370 до 1050 Гц. Імпульси випромінювання реєструвалися швидкісним фотодіодом Photek PD025 Low Noise S20. Спектри випромінювання розряду реєструвалися з використанням спектрометрів EPP2000C-25 (StellarNet-Inc., робочий діапазон 195-850 нм) і HR4000 (Ocean Optics B.V., робочий діапазон 200-300 нм) з відомими спектральними параметрами. Просторові характеристики розряду досліджували за допомогою цифрового фотоапарата Sony A100 і CCD-камери HSFC-PRO. Для реєстрації осцилограм напруги і струму застосовувався цифровий осцилограф DPO70604 (6 ГГц).

Отримані результати наведені на рис. 1.1 і 1.2 [10]. При міжелектродній віддалі 2 мм формувався дифузний розряд (рис.1.1а). В спектрі випромінювання дифузного розряду спостерігалися в основному смуги другої позитивної системи азоту (рис.1.2 а). При скороченні відстані між електродами розряд ставав іскровим (рис. 1.1 б), але, при цьому, на першому етапі запалювання розряду завжди була присутня дифузна фаза. Це добре видно при порівнянні рис.1.1 д і е, на яких зображені світлини розряду, одержані в різні моменти часу за допомогою CCD-камери. Дифузна фаза розряду відповідає режиму ОРІПЕЛ.

Імпульси випромінювання при міжелектродних віддальх величиною $d = 2$ і 0,5 мм наведені, відповідно, на рис.1.1 в і г. Тривалість імпульсу випромінювання на піввисоті для віддалі $d = 2$ мм складала ~ 3 нс, а для $d = 0,5$ мм ~ 70 нс. Настільки велика різниця в тривалості імпульсів випромінювання пояснюється тим, що при віддалі між електродами 2 мм режим роботи генератора FPG-10 був близький до узгодженого, а при віддалі 0,5 мм – близьким до режиму короткого замикання.

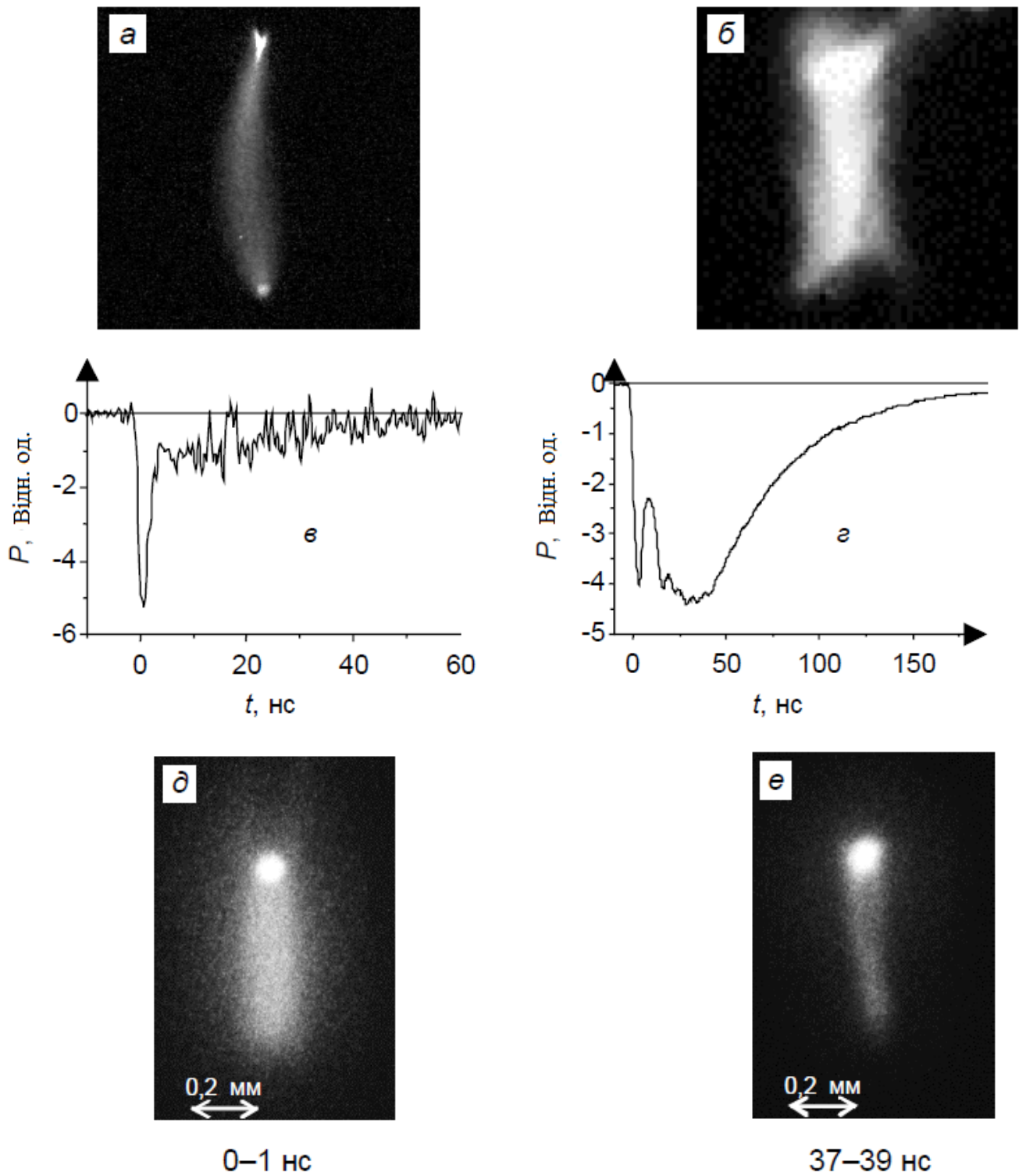


Рис.1.1 - Інтегральні світлини наносекундного розряду при міжелектродній віддалі $d = 2$ мм (а) і 0,5 мм (б), зареєстровані за один імпульс, осцилограми імпульсу випромінювання для $d = 2$ мм (в) і 0,5 мм (г) і зареєстровані за один імпульс в різні моменти часу світлини розряду (д, е) [10].

При переході від віддалі $d = 2$ мм до $d = 0,5$ мм змінювався спектр випромінювання розряду і його колір (ставав білим, замість фіолетового). В спектрі випромінювання плазми, крім випромінювання смуг 2^+ системи молекули азоту з'являлося випромінювання континууму і додаткові спектральні лінії (рис.1.2 б). При цьому, потужність випромінювання другої позитивної системи молекули азоту практично не змінювалась, а потужність широкосмугового випромінювання і спектральних ліній металу істотно збільшувалась.

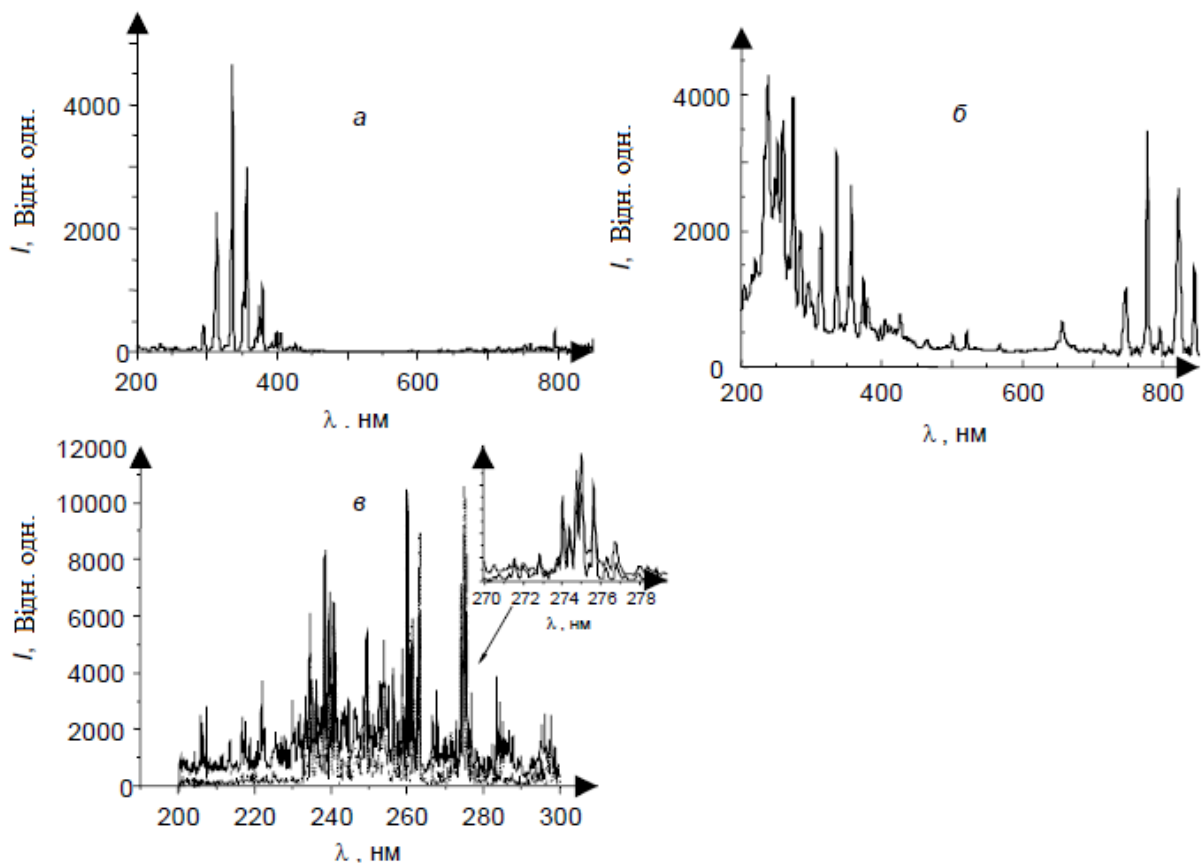


Рис.1.2 - Спектр випромінювання розряду при $d = 2$ мм (а) і $0,5$ мм (б); спектр випромінювання розряду при $d = 0,5$ мм, одержаний в більш вузькому спектральному діапазоні з високим спектральним розділенням (в), де пунктирним лініям (і тонкою лінією на винесеному графіку) відповідає дуговий спектр заліза (Fe) [10].

Енергія випромінювання в спектральному діапазоні 200-300 нм становила $\sim 40\%$ від енергії в усьому досліджуваному спектральному діапазоні (200-850

нм). На рис.1.2 в разі з спектром випромінювання іскрового розряду ($d = 0,5$ мм), зареєстрованим з високою роздільною здатністю, наведено для порівняння спектр, випромінювання заліза в дуговому розряді. Спостерігається збіг більшості спектральних ліній в іскровому спектрі і ліній спектру заліза (для прикладу одну з ділянок спектра сильно збільшили). Це вказує на те, що спостережені в іскровому спектрі лінії відповідають лініям парів матеріалу електродів, в даному випадку - заліза. Для міжелектродної віддалі $d = 1$ мм в континуумі і в спектральних лініях заліза була зосереджена менша кількість енергії в порівнянні з розрядом при $d = 0,5$ мм, тобто цей випадок є проміжним при переході від $d = 2$ мм до $d = 0,5$ мм.

В експериментах, результати яких представлені в праці [9], використовувався як бар'єрний розряд, так і ОРПЕЛ. Збудження розряду відбувалося в лампі з одним бар'єром, яка складалася із циліндричної колби (діаметром 18 мм, виготовленої із високоякісного кварцу), яка заповнювалася азотом, повітрям, ксеноном або сумішшю азоту і аргону. Імпульси напруги подавалися на вольфрамовий електрод, виготовлений із проводу діаметром 1 мм і розміщеному в середині колби і до мідної фольги завдовжки 1 см яка знаходилася на зовнішній стороні колби. Вольфрамовий електрод був зсунутий відносно центральної осі лампи, розрядний проміжок був величиною 3 мм. Випромінювання виводилося через кварцове вікно, перпендикулярне осі розряду. Відстань від області горіння до торця лампи складала 15 мм. Для збудження ОРПЕЛ використовувалися два голкові електроди, відстань між якими дорівнювала 1-3 мм; основні експерименти відбувалися при атмосферному повітрі. При цьому, забезпечувалася мінімальна індуктивність підключення кабеля, з'єданого з генератором і електродами. Збудження відбувалося за допомогою двох типів генераторів. Високовольтний однополярний генератор FPG – 10 (FID GmbH) працював при максимальній частоті слідування імпульсів $f = 1$ кГц і формував на узгодженому навантаженні імпульси напруги з тривалістю на напіввисоті $\tau \sim 200$ і ~ 400 пс і амплітудою U

= 14 і 6 кВ, відповідно. З електродами розрядного проміжку генератор з'єднувався коаксіальним кабелем довжиною ~ 1 м.

На рис.1.3 показані осцилограми імпульсів напруги при узгодженому навантаженні, що відповідають двом режимам роботи генератора FPG-10. Інший генератор формував імпульси напруги з тривалістю на напіввисоті $\tau \sim 1$ мкс і амплітудою $U = 6$ кВ. У цих експериментах генератор працював з частотою імпульсів $f = 1$ кГц.

Щільність потужності випромінювання вимірювалася на торці лампи каліброваним фотоприймачем Hamamatsu, що включає в себе фотоприймальну голівку H8025-222 і вимірювальний блок C8026. Часовий хід імпульсів випромінювання реєструвався вакуумним фотодіодом ФЕК-22 СПУ і швидкісним фотодіодом Photek PD025 Low Noise S20 на осцилографах Tektronix DPO 70604 (смуга 6 ГГц) і Tektronix TDS 224 (100 МГц). Спектри випромінювання розряду в області 200-600 нм реєструвались за допомогою спектрометра StellarNet EPP2000-C25.

Були проведені дослідження тривалості імпульсу випромінювання, величини області випромінювання, імпульсної та середньої потужності випромінювання в залежності від параметрів імпульсу напруги, геометрії розрядного проміжку, а також складу і властивостей газового середовища.

Попередні дослідження проводилися на лампі, яка збуджується бар'єрним розрядом і була під'єднана до вакуумної системи. Відомо, що в разі двобар'єрної лампи необхідні, при інших рівних умовах, більш високі напруги генератора, ніж у однобар'єрних ексилампах. Так як в даній праці ставилося завдання зменшити напругу генератора і збільшити робочий тиск, то експерименти проводилися на однобар'єрній лампі з вольфрамовим голковим катодом. Оскільки наявність всередині лампи металевго електрода обмежує використання робочих газових сумішей, до складу яких входять галогени, застосовувалися азот, його суміші з аргоном, а також повітря і ксенон.

На рис.1.4 наведені залежності щільності потужності випромінювання розряду в азоті і в сумішах суміші $Ar - N_2$ від тиску газу при амплітудах імпульсів напруги генератора FPG-10 14 і 6 кВ.

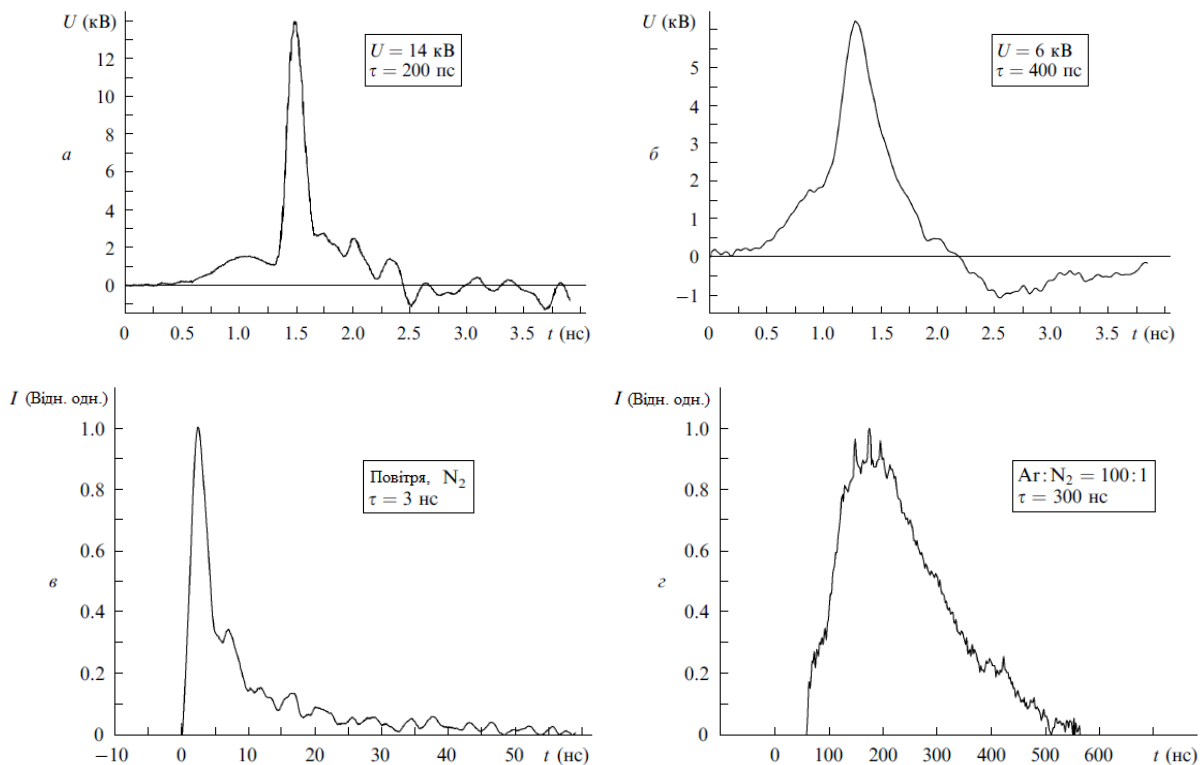


Рис.1.3 - Осцилограми імпульсів напруги генератора БРС-Ю з амплітудою 14 (а) і 6 кВ (б), а також імпульсів випромінювання розряду в повітрі атмосферного тиску (в) і в суміші $Ar: N_2 = 100: 1$ при тиску $p = 180$ Тор (г). [9].

Найбільші щільності потужності були отримані в сумішах азоту з аргоном. У цих сумішах енергія електронів передається на нижні рівні атома аргона, а потім від метастабільних рівнів аргона передається до рівня C^3P_u молекули азоту. Тому в оптимальних газових сумішах парціальний тиск аргона істотно перевищує парціальний тиск азоту. В обох режимах роботи генератора FPG-10 максимум щільності потужності випромінювання досягався для суміші $Ar - N_2 = 200 : 1$, причому при збудженні імпульсами з $U = 14$ кВ і $\tau \sim 200$ нс максимумами потужності випромінювання спостерігалися при більш низькому

тиску, ніж у випадку з імпульсами $U = 6$ кВ і $\tau \sim 400$ пс. Зауважимо, що в першому режимі збудження спостерігався другий максимум залежності $P(p)$ в області тисків $p = 130$ Тор (рис.1.4 а). Це можна пов'язати з впливом тривалості і амплітуди

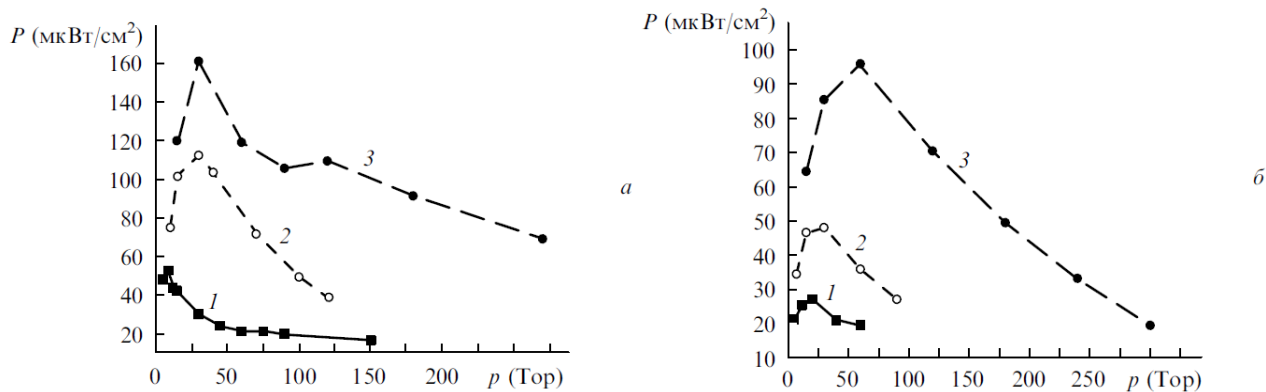


Рис.1.4 - Залежності щільності потужності випромінювання N_2 -лампи бар'єрного розряду від тиску робочої суміші для азоту (1), а також для сумішей $Ar - N_2 = 10:1$ (2) і $Ar - N_2 = 200:1$ (3) при збудженні генератором з амплітудою імпульсів напруги $U = 14$ кВ (а) і 6 кВ (б) [9].

імпульсу напруги на формування розряду. З рис.1.4 випливає, що збільшення імпульсу напруги в 2.3 рази призводить до майже пропорційного збільшення щільності потужності випромінювання. При тиску понад 100 або 300 Торр в сумішах $Ar - N_2$ з різним співвідношенням компонентів, розряд контрагувався або переставав запалюватися. При використанні повітря і азоту характеристики випромінювання були приблизно однаковими.

Використання другого генератора з тривалістю імпульсу напруги на напіввисоті $\tau = 1$ мкс дозволило збільшити середню потужність випромінювання, але тривалість імпульсу випромінювання, при цьому, також збільшилася. Причому протягом кожного імпульсу напруги на його фронті генерувалися два імпульси випромінювання. Середні потужності P випромінювання N_2 -лампи при $U = 6$ кВ і $f = 1$ кГц склали 3.2 мВт і 13 мВт для першого і другого генераторів, відповідно. При збільшенні напруги U до 14 кВ і

скорочення тривалості τ до 200 пс середня потужність УФ випромінювання в суміші $Ar - N_2$ становила 5.8 мВт.

Тривалість імпульсу випромінювання τ при бар'єрному розряді була найменшою для повітря і азоту (~ 200 нс, рис.1.5), проте істотно перевищувала тривалість імпульсу напруги генератора FPG-10. У разі азоту, тривалість імпульсу випромінювання зменшувалася до тиску 30 Тор, а потім зростала. Це можна також зв'язати зі зміною характеристик розряду. У розряді в суміші $Ar - N_2 = 100: 1$ при тиску 180 Торр тривалість імпульсу випромінювання N_2 -лампи становила 300 нс.

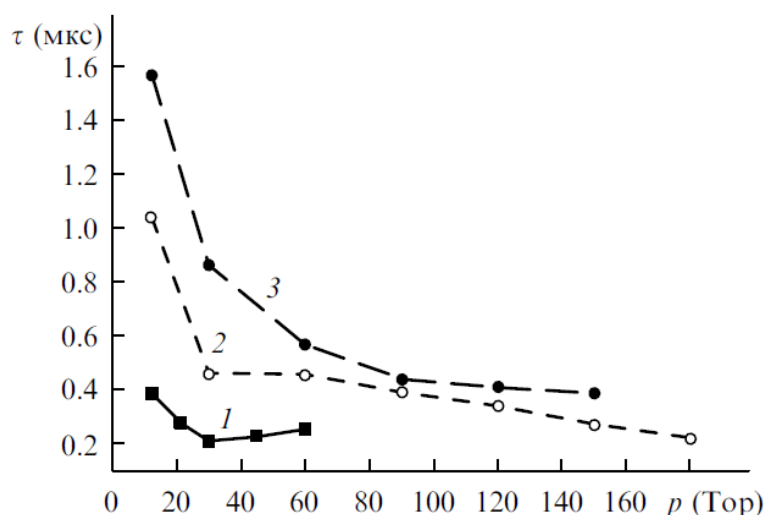


Рис.1.5 - Залежності тривалості на напіввисоті імпульсів випромінювання N_2 -лампи бар'єрного розряду від тиску робочої суміші для чистого азоту (1), а також сумішей $Ar - N_2 = 100: 1$ (2) і $Ar - N_2 = 200: 1$ (3). [9].

Таким чином, скорочення до сотень пікосекунд тривалості імпульсу напруги з амплітудою ~ 10 кВ позбавила змоги отримати в лампі бар'єрного розряду імпульс випромінювання наносекундної тривалості. Це пов'язано з порівняно малими тисками, при яких в лампі формувався дифузний розряд. Крім того, при малих робочих тисках обсяг розрядної області суттєво збільшується, що не дозволяє створювати мініатюрні випромінювачі. Дифузна хмара охоплює бічні стінки вістря, і її ширина перевищує ширину другого

(мідного) електрода. При збудженні ксенону пробій проміжку відбувався при тиску меншому за 10 Торр, що призводило до дуже низької ефективності випромінювання димерів ксенону в області 172 нм.

Найменші тривалості імпульсу випромінювання були отримані з генератором FPG-10 при збудженні ОРПЕЛ. Встановлено, що при використанні імпульсів напруги з амплітудою 6 і 14 кВ між двома металевими голкоподібними електродами при атмосферному тиску повітря і азоту формується дифузний розряд. При ~ 3 мм розрядному проміжку, циліндр, який світиться, має діаметр ~ 1 мм (рис.6). На проміжок подавалися імпульси напруги з $U = 14$ кВ і $\tau = 200$ пс. В спектрі випромінювання при ОРПЕЛ домінують смуги другої позитивної системи азоту (рис.1.7, штрихова крива). Імпульс випромінювання в атмосферному повітрі при збудженні ОРПЕЛ показаний на рис.3, в. Тривалість імпульсу випромінювання ОРПЕЛ на напіввисоті становила 3 нс, а потужність випромінювання в тілесний кут 4π дорівнювала 1.7 Вт. Скорочення відстані між електродами призводило до контрагування розряду і зменшення потужності випромінювання другої позитивної системи азоту. Але і при міжелектродному проміжку ~ 1 мм в разі пробою на проміжку спочатку формувалася об'ємна стадія розряду, яка потім переходила в іскрову. Динаміка переходу об'ємної стадії розряду в іскрову при формуванні ОРПЕЛ досліджена в [14].

У разі малих міжелектродних віддалей зазорів в спектрі випромінювання розряду присутні смуги другої позитивної системи молекули азоту, а також широкосмуговий континуум в спектральній області 200-600 нм (рис.1.7, суцільна крива), характерний для іскрового розряду. Формування дифузного розряду при атмосферному тиску за відсутності попередньої іонізації проміжку обумовлено генерацією втікаючих електронів і супутнього ренгенівського випромінювання, а використання імпульсів напруги з фронтом в сотні пікосекунд підвищує ефективність їх генерації [17-19].

Таким чином, в основних працях з дослідження умов запалювання високовольтного розряду тривалістю 1-5 нс і субнаносекундними фронтами

імпульсів напруги, струму в системах електродів з різко неоднорідним розподілом напруженості електричного поля досліджено: просторові характеристики розряду в коротких міжелектродних проміжках (0,5; 1 та 2 мм) переважно у повітрі атмосферного тиску, зареєстровано інтегральні спектри випромінювання плазми для електродів із нержавіючої сталі, міді та ряду тугоплавких металів, типу вольфраму.

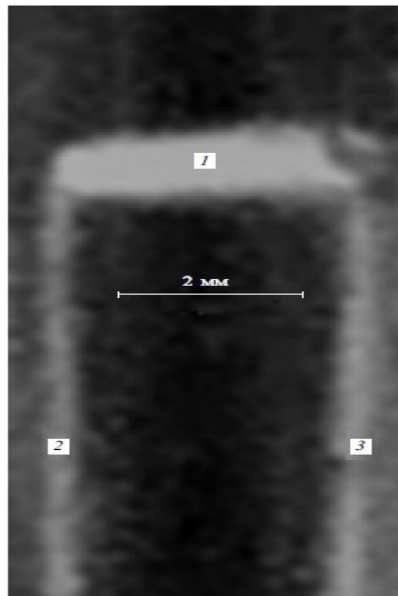


Рис.1.6 - Світлина плазми розряду 1 в повітрі атмосферного тиску між високовольтним (2) і заземленим (3) електродами. [9].

Виявлено, що при пробі в повітрі атмосферного тиску при віддалі між електродами голкового типу рівній 0,5 мм на початковій стадії наносекундного розряду присутня дифузна фаза. Показано, що при пробі в цих умовах (0,5 мм) під дією імпульсів амплітудою ~ 10 кВ і при частоті 1 кГц основний внесок у випромінювання плазми дає випромінювання континууму і спектральні лінії матеріалу електродів, а в спектральному діапазоні 200-300 нм зосереджено близько 40% всієї енергії випромінювання. Запропоновано використовувати дані режими розряду для створення точкових джерел УФ-випромінювання зі зміною спектру випромінювання в окремих областях за рахунок використання різних матеріалів голкових електродів.

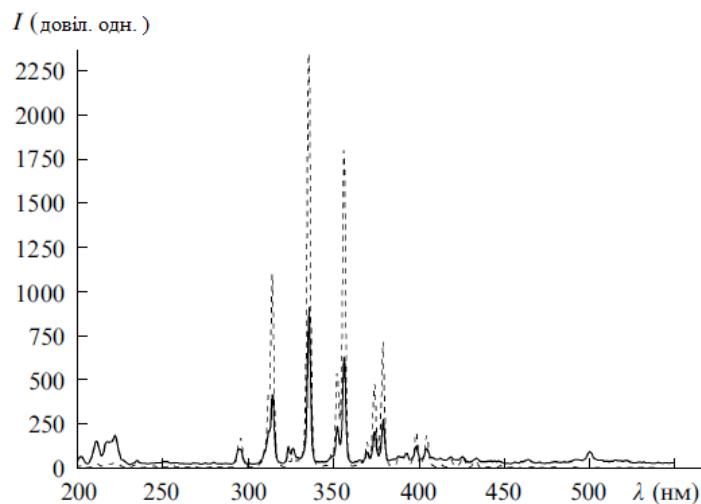


Рис.1.7 - Спектри випромінювання об'ємного (штрихова крива) і іскрового (суцільна крива) розрядів між двома вістрями [9].

В той же час залишаються не встановленими можливості використання біполярного високовольтного розряду з тривалістю імпульсів напруги та струму в десятки наносекунд і амплітудою імпульсів окремої полярності 10-30 кВ; УФ-спектри випромінювання коротких наносекундних і субнаносекундних розрядів атмосферного тиску не ідентифіковані, що унеможлиблює дослідження механізмів збудження атомів та іонів металів в цих точкових лампах; не досліджувався вплив тиску повітря та інших газів на інтенсивності УФ випромінювання атомів та іонів металів у точкових лампах; не вивчалися енергетичні внески в плазму біполярного високовольтного розряду та вплив на них тиску і роду газу в точковій УФ - лампі.

Виходячи з цього, актуальним є постановка систематичних досліджень характеристик біполярного високовольтного розряду між електродами з перехідних металів та напівпровідникових сполук типу халькопїритів, що містять в своєму складі перехідні метали, які є перспективними для синтезу тонких наноструктурованих плівок для використання в фотовольтаїчних пристроях (сонячних батареях, тощо).

1.2. Ерозія металевих електродів в сильнострумових наносекундних розрядах

Розвиток сильнострумової наносекундної техніки та методів реєстрації параметрів наносекундних імпульсів напруги чи струму в другій половині 20-го сторіччя привів до відкриття явища вибухової емісії електронів і широкого використання його в фізиці і різних плазмових технологіях [13-16]. Так, вибухова емісія електронів лежить в основі сучасних розробок імпульсних генераторів потужних електронних пучків і генераторів, які дозволяють одержувати потоки електронів потужністю 10^{13} Вт і більше. Підтримка процесу вибухової емісії електронів забезпечується плазмою, сформованою за рахунок випаровування металу катода під дією емітованих електронів. При цьому, в процесі вибухової емісії, відбувається неперервна регенерація мікрівістрь на поверхні катода, мікробибухи яких забезпечують повторення даного явища. Автоматизм вибухової емісії дозволяє досить просто одержувати із звичайних металевих катодів великі електронні струми.

При швидких енергетичних внесках в мікрооб'єми катода (до 10^4 Дж \times г $^{-1}$ і більше) відбуваються мікробибухи. Цього можливо досягти за рахунок нагрівання струмом автоелектронної емісії, підсилення густини струму на мікронеоднорідностях катода при обтіканні їх плазмою, мікропробоїв діелектричних плівок і діелектричних включень на катоді при заряджанні їх іонним струмом, при лазерному нагріванні мікроділянок на катоді, ударах в катод прискорених макрочастинок і тому подібне. Такі мікробибухи приводять до вторинної емісії електронів з незвичною структурою струму. Це струм складається з порцій електронів (10^{11} - 10^{12} електронів), які приймають вигляд електронних лавин і які назвали *ектонами*. Час утворення ектонів знаходиться в діапазоні 1-10 нс [15].

Поява електронів в ектоні зумовлена швидким перегріванням мікроділянок катода і є по суті різновидом термоелектронної емісії. Припинення емісії електронів в ектоні зумовлена охолодженням зони емісії за рахунок

теплопровідності, зменшенням густини струму та рядом інших чинників. На основі допущення того, що питомий опір металу до і після мікрОВИбуху є функцією густини енергії, а охолодження мікрОзони формування ектона відбувається лише за рахунок теплопровідності і зменшення густини струму, була побудована проста фізична модель ектона [15]. Ця модель дозволяє розраховувати число електронів в лавині, тривалість існування ектона, винесену з катода масу металу, число іонів, що супроводжують ектон тощо.

Модель ектона дозволила пояснити ряд явищ в фізиці газового розряду: контрагування об'ємного газового розряду і його перехід в дуговий режим; відхилення від кривої Пашена в газовому розряді та деякі особливості імпульсного розряду у сильних електричних полях (перенапружений субнаносекундний і наносекундний розряди високого тиску).

На даний час в теорії ектонів все ще не вирішеними залишаються наступні питання [15]:

А. Не зрозумілий точний механізм охолодження зони емісії ектона, хоча роль ектонів в процесі вторинної електронної емісії електронів рахується доведеною експериментально.

Б. Необхідно вимірювати питому дію різних металів і вплив на них температури та фазового стану матеріала катода.

В. Необхідним є більш якісне дослідження ролі ектонів при генерації електронів аномальних енергій у вакуумних розрядах.

В праці [16] наведено результати експериментального дослідження пробою повітря атмосферного тиску високовольтними імпульсами тривалістю 8 і 25 нс та амплітудою 18 кВ при частотах слідування імпульсів, відповідно, 85 і 2400 Гц при міжелектродній віддалі до 15 мм. Використовувались металеві електроди циліндричної форми довжиною 15 мм, діаметром 6 мм з робочими торцевими поверхнями заокругленої форми (радіус заокруглення – 3 мм). Матеріалом електродів були нержавіюча сталь і латунь. В цій статті також приводяться дані з величини енергетичних внесків в іскровий канал, динаміці

електричних внесків у іскровий канал, побудовано комутаційні криві та спектри випромінювання плазми на основі парів матеріалів електродів.

Найбільш важливі результати, приведені в статті [16], зводяться до наступного:

А. Енергетичний внесок в іскровий канал лінійно збільшується при збільшенні віддалі між електродами: для пробою проміжку імпульсом тривалістю 25 нс лінійна залежність енергетичного внеску спостерігалась в межах $d = 1 - 5$ мм, а для імпульсу тривалістю 65 нс лінійність спостерігалась в діапазоні $d = 1 - 10$ мм. Енергетичний внесок в плазму не залежав від полярності імпульсів напруги і матеріалу електродів і слабо залежав від величини перенапруги іскрового проміжку.

Б. На ділянці лінійного збільшення величина енергетичного внеску співпадала для обох типів генераторів імпульсної напруги (тривалість, відповідно, 25 і 65 нс), що зумовлено тим, що основна доля енергії, внесеної в плазму, витрачається на утворення високопровідного іскрового каналу. В цьому випадку величина питомої енергії, яка необхідна для цього, постійна і рівна та складає близько 10 мДж / мм.

В. Для початкового моменту іскрового пробою ($t < 8-10$ нс) зміна опору іскрового каналу добре описується формулою Ромпе-Вейтцеля з емпіричним коефіцієнтом $\alpha = 0,35$ атм. см² / В² с.

Г. Спектральний склад випромінювання розряду при міжелектродній віддалі 3-5 мм визначалась переважно свіченням продуктів ерозії матеріалу електродів. Випромінювання плазми наносекундного розряду на основі електродів з латуні була зосереджена переважно в ділянці спектру 200-250 нм, а для електродів з нержавіючої сталі – в спектральному інтервалі 200-300 нм. Спектри були неіндифіковані і точні дані про природу цього випромінювання та механізми його збудження не приводились.

В працях [17,18] було показано, що для сильнострумowego наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску іскровий канал діаметром 0,1-0,4 мм представляє сукупність великої кількості (100-1000 штук)

мікроканалів діаметром 5-10 мкм, які приблизно рівномірно розподілені по перерізу плазмового каналу. Амплітуда струму в іскрі складала 1,5-3,0 кА. Густина струму в мікроканалі досягає 10^7 А/см². Показано, що іонізаційно-перегрівна нестійкість нездатна привести до утворення мікроструктури. Як механізм формування мікроструктури запропоновано розвиток нестійкості на фронті хвилі іонізації як в однорідному, так і неоднорідному електричному полі.

У високовольтних наносекундних розрядах в різко неоднорідних полях можливим є розвиток іонізаційної нестійкості як на лавинній, так і плазмовій фазах [19]. В першому випадку зона гілкування обмежена прикатодною областю досить сильного електричного поля на відміну від однорідних розрядних проміжків у яких збільшення кількості мікроканалів може відбуватися неперервно за рахунок послідовних гілкувань. В другому випадку мікроканали формуються внаслідок короткохвильової нестійкості плазмових каналів.

В результаті проведення дослідження мікроструктури відпечатків (слідів на поверхні електродів) струмових каналів (плазмових ниток) субмікросекундного високовольтного розряду в повітрі атмосферного тиску у проміжку «вістря-площина» при додатній і від'ємній полярності вістря було виявлено наступне [20].

При різній полярності імпульсів напруги відпечатки каналів іскри на поверхні плоского електрода з нержавіючої сталі являють собою області, що містять морфологічні зміни у вигляді сукупності мікрократерів і доріжок. Окремі доріжки представляють собою сітку напливів, які орієнтовані переважно по довжині доріжки; доріжки, в свою чергу, утворюють складну сіткову структуру з окремих мікрократерів. Мікрократери і доріжки мають внутрішню субмікронну структуру. Основні параметри мікрократерів:

А. діаметр мікрократера – 1 мкм (катод) і 1 мкм (анод);

Б. віддаль між кратерами – 2 мкм (катод) і 3 мкм (анод);

В. концентрація мікрократерів 5×10^4 (катод) і 2×10^4 (анод);

Г. довжина доріжок – 10 мкм (катод і анод);

Д. ширина доріжок – 0,3 мкм (катод) і 2 мкм (анод).

Дослідження мікроструктури областей дії каналу струму на поверхню плоского мідного електроду при іскровому розряді в повітрі атмосферного тиску у проміжку «вістря-площина» як для додатної, так і від'ємної полярності вістря виявили наступне [21]. Показано, що при різній полярності області дії представляють собою округлі плями чи групи плям діаметром від 20-200 мкм. Плями характеризуються внутрішньою структурою у вигляді концентричних кіл. Кільцеву структуру утворюють сукупності мікрократерів, причому різниця окремих кіл визначається різною густиною і/або розміром мікрократерів в колах. Показано, що мікрократери представляють собою углублення з периметром в формі неправильних багатокутників. Діаметри мікрократерів складають 0,1-1 мкм, а їх поверхнева густина змінювалась від плями до плями і приймала значення $5 \times 10^4 - 2 \times 10^6 \text{ мм}^{-2}$ [21].

У імпульсно-періодичній від'ємній короні з мідним катодом в повітрі атмосферного тиску, що запалювалась в режимі імпульсів Трічелла, було зареєстровано струйний процес витікання продуктів ерозії із зони локалізації катодної плями [22]. На поверхні катода утворювались кратери розмірами в десятки мкм, а елементарний ерозійний фрагмент мідного катода мав розмір 10 нм. На катодній поверхні виявлено осадження ерозійних продуктів у формі дендроподібних наноструктур, а також було підтверджено ектонний механізм катодної ерозії в від'ємній короні, що горить в режимі імпульсів Трічелла.

В працях [21,23] розвинуто методику наближених розрахунків маси викинутого в плазму матеріалу масивних металевих електродів в потужному іскровому розряді у повітрі атмосферного тиску, які можливо застосувати для опису роботи відповідних газових розрядників. Робоча напруга в таких пристроях досягає 50 кВ, тривалість імпульсу струму складає біля 500 мкс, а величина струму в максимумі – 100...300 кА. Зокрема, в праці [24] застосовано новий інженерний підхід до розрахунку теплової енергії, яка виділяється в плазмі іскрового розряду і на масивних металевих електродах

сильнострумового повітряного розрядника атмосферного тиску, який використовується в потужних електрофізичних установках з ємнісними накопичувачами енергії. На основі отриманих співвідношень для визначення енергетичного внеску в розряд, було встановлено, що може бути виконано розрахунок електричної ерозії масивних металевих електродів газового розрядника. Одержано модифіковані розрахункові вирази для знаходження глибини одиничного кратера руйнування на поверхні металевих електродів і маси матеріалу, яка викидається з одиничного кратера електрода, що руйнується під дією потужного іскрового розряду. Для типових умов роботи такого двоелектродного розрядника одержано, що при проходженні під час розряду заряду величиною 9,93 Кл глибина кратера на поверхні анода з сталі складає 5,9 мкм, маса викинутого в плазму металу за один імпульс складає 78,2 мг, тобто питома електрична ерозія такого анода розрядника складає близько $78,7 \times 10^{-4}$ г/Кл.

В праці [25] при використанні скануючого електронного мікроскопу досліджено параметри мікроструктури областей дії іскрового розряду на поверхню плоского мідного електрода в повітрі атмосферного тиску, який запалювався в проміжку «вістря-площина» при додатній і від'ємній полярності вістря. Показано, що області дії розряду є округлими плямами чи групами плям, які мають внутрішню структуру у вигляді скупчення великої кількості мікрократерів. Встановлено, що статистичний розподіл діаметрів мікрократерів і міжкратерних відстаней характеризуються декількома локальними максимумами, які визначають наявність переважаючих значень цих параметрів в плямі. Показано, що мікроструктура плям має фрактальний характер і визначені значення її фрактальної розмірності.

1.3. Актуальність, перспективи застосування, методика і техніка дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду в повітрі

Сильнострумові розряди наносекундної і субнаносекундної тривалості в повітрі між металевими електродами є джерелом УФ випромінювання атомів та іонів матеріалу електродів (мідь, залізо, молібден, вольфрам тощо), які випромінюють в спектральному інтервалі 200-300 нм [8-10, 12, 26-29]. Внесення парів матеріалу електродів в розряд відбувається за рахунок мікрровибухів на поверхні голкового електроду або електроду на основі гострої кромки металевої фольги, а також неоднорідностей на поверхні металевих електродів, що призводить до утворення ектонів [15]. На відміну від УФ-ВУФ ламп з накачуванням бар'єрним або ємнісним розрядами [30-33], «точкові» УФ-лампи на парах хімічних елементів можуть мати дуже малі об'єми плазми на рівні 1-5 мм³ при імпульсній потужності випромінювання більшій за 1 Вт. Тому вони знаходять застосування для калібрування спектральних приладів і різних оптичних елементів в УФ-ВУФ діапазонах спектру, а також є перспективними для нанотехнологій, медицини та біології. Характеристики цих «точкових» ламп найбільш повно досліджені при збудженні перенапруженого розряду тривалістю 1-2 нс, для запалюванні якого використовуються унікальні генератори накачування [34]. Менш дослідженими є характеристики наносекундних розрядів з металевими електродами для систем електродів з малою неоднорідністю розподілу напруженості електричного поля в розрядному проміжку [35-38]. Такі умови створюються при застосуванні системи електродів типу «сфера-сфера», коли радіус заокруглення робочої поверхні електродів сумірний з величиною міжелектродної віддалі [39]. Застосування біполярних імпульсів високої напруги дозволяє зробити розрядний пристрій більш компактним, а також, при цьому, більш рівномірно використовується матеріал електродів при його руйнуванні в сильному електричному полі за рахунок мікрровибухів. У відомій нам літературі

дослідження емісійних характеристик «точкових» УФ-ламп на парах цинку раніше не проводилось. При використанні електродів з цинку плазма випромінює переважно у вузькому спектральному інтервалі 200-215 нм, який знаходиться на межі пропускання повітря, і представляє інтерес для використання в медицині в якості бактерицидного джерела випромінювання. Оскільки цинк має порівняно низьку температуру плавлення і випаровування, то такий реактор може бути перспективним для синтезу тонких наноструктурованих плівок на основі оксиду цинку [40]. Дослідження подібних розрядів відкриває можливості розробки безвіконного реактора, який є одночасно джерелом селективного УФ випромінювання та наночастинок оксидів перехідних металів, в тому числі, і магнітних на основі оксидів заліза. Такі пристрої перспективні і для застосування в медицині та мікробіології [41].

В працях [42,43] приведені результати ретельних досліджень параметрів катодного і анодного плазмоутворення об'ємом в десятки мікрометрів на передпробній стадії перенапруженого наносекундного розряду у системі електродів «вістря-площина», заповненої повітрям атмосферного тиску. Густина електронів в цих мікроплазмових утвореннях досягає $(5-6) \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Після формування катодного згустку плазми і різкого зростання розрядного струму в проміжку, відбувається його об'єднання з відповідним плазмоутворенням, яке рухається від анода. Емісійні характеристики плазми на основі матеріалу електродів в цих працях не наводились.

Результати дослідження сильнострумовеого субнаносекундного розряду в газах, механізми генерації втікаючих електронів та супутнього рентгенівського випромінювання, а також параметрів такої плазми та основні області застосування подібних розрядів підсумовані в працях [44-47]. Умови та механізми формування однорідних плазмоутворень високої густини і об'єму в сильно неоднорідних електричних полях багатоелектродного коронного розряду високого тиску розглянуто в монографії [48]. Основними в цих умовах були нелінійні процеси в плазмі важких інертних газів та вплив сильного прилипання електронів до електровід'ємних молекул на основі галогенів.

Одним з перспективних застосувань наносекундних та субнаносекундних розрядів у повітрі може бути синтез наноструктур оксидів перехідних металів (CuO , Cu_2O , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_3 тощо). Наноструктури оксидів перехідних металів синтезують з використанням методів, заснованих на осадженні наноструктур з газової фази при термічному, лазерному чи магнетронному розпиленні. Лазерні методи синтезу наноструктур характеризуються малим виходом кінцевого продукту, а інші газоразрядні методи потребують використання вакуумного обладнання. Можливості синтезу та характеристики наноструктур оксидів перехідних металів в перенапруженому наносекундному розряді з ектонним механізмом внесення парів матеріалу електродів раніше не досліджувались, тому актуальною є задача дослідження умов синтезу таких наноструктур в повітрі атмосферного тиску, яке можливе без застосування коштовного лазерного і вакуумного обладнання.

Для дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду використовувалась експериментальна установка, блок-схема якої приведена на рис.1.8.

Експериментальна установка містила розрядний модуль (рис.1.9), що живився імпульсно-періодичним високовольтним джерелом, систему реєстрації оптичного випромінювання на основі спектрального приладу МДР-2 і систему реєстрації електричних характеристик (сили струму та напруги) в часі на основі багатоканального наносекундного осцилографа 6-ЛОР.

Будова розрядної камери з системою електродів, між якими запалювався наносекундний розряд в повітрі, представлена на рис.1.9. Електроди виготовлялись з цинку, міді або нержавіючої сталі і встановлювались в розрядну камеру з діелектрика об'ємом $0,03 \text{ м}^3$. Віддаль між електродами складала $0,001\text{-}0,005 \text{ м}$, тому розряд був перенапруженим. Тиск повітря в камері міг змінюватися в діапазоні $6\text{-}303 \text{ кПа}$. Розрядна камера відкачувалась до залишкового тиску 10 Па , проте більшість експериментів було проведено при тиску повітря 101 кПа (1 Атм) і при відсутності вихідного кварцового віконця на розрядній камері [49,50].

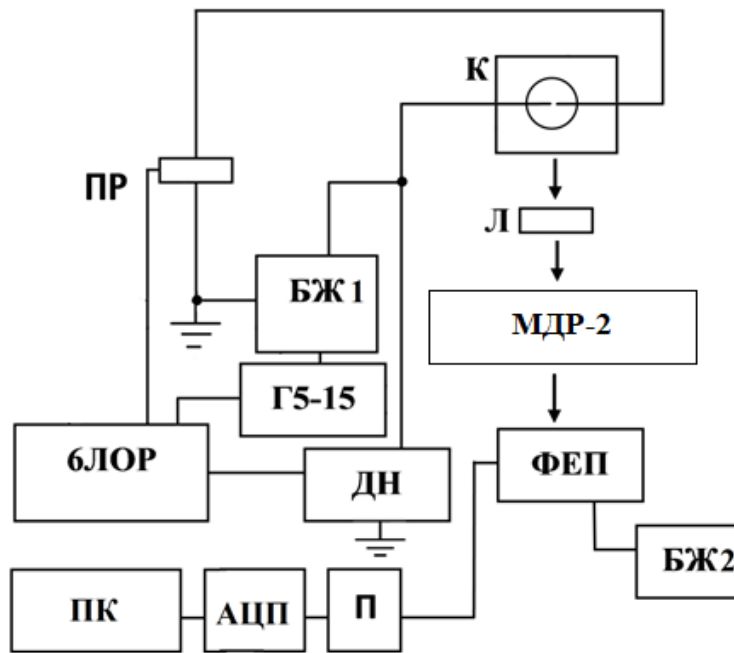


Рис.1.8 - Схема експериментальної установки: БЖ1 – блок живлення розряду; К – розрядна комірка; Л – збиральна лінза; ФЕП – фотоелектричний помножувач; БЖ2 – блок живлення ФЕП; П – підсилювач; АЦП – аналого-цифровий перетворювач сигналу; ПК – персональний комп'ютер; ПР – пояс Роговського; ДН – дільник напруги для визначення спаду напруги в колі; Г5-15 – генератор імпульсів; БЛОП – осцилограф.

Для зменшення впливу електромагнітних наведень на систему реєстрації характеристик сильнотривового наносекундного розряду, камера з системою електродів встановлювалась в екран з металевої сітки. Діаметр циліндричних металевих електродів був рівним 0,005 м, а радіус заокруглення робочої поверхні електродів складав 0,003 м. При такому співвідношенні між радіусом заокруглення електродів та величиною міжелектродної віддалі розподіл напруженості в проміжку є порівняно рівномірним [39]. Для локалізації розряду в міжелектродному проміжку, металеві електроди вставлялись в трубки з фторопласту, так що довжина їх не ізольованих частин не переважала 0,003 м. При використанні на електродах наносекундного розряду діелектричних трубок відбувається розширення зони свічення розряду [51].

Розрядний модуль був під'єднаний до вакуумно-газозмішувальної системи, яка забезпечувала діапазон робочих тисків від кількох мм.рт.ст до кількох Атм.

Випромінювання плазми, що реєструвалося у спектральному діапазоні

$\lambda=196-663$ нм поступало через вхідну щілину спектрометра з дифракційною решіткою 1200 штрихів/мм. На виході спектрометра для детектування випромінювання використовувався фотоелектронний помножувач ФЕП-106, підключений до підсилювача постійного струму. Сигнал з підсилювача надходив на аналогово-цифровий перетворювач і далі подавався для обробки на персональний комп'ютер. Робоча величина чутливості фотопомножувача ФЕП-106 знаходилась в діапазоні спектру 150-500 нм, з максимумом чутливості для довжини хвилі 254 нм. На рис.1.10 зображено залежність чутливості системи реєстрації (МДР-2 + ФЕП-106) від довжини хвилі. Електричне живлення фотопомножувача здійснювалось від стабілізованого джерела високої напруги ВС-22.

Юстування системи проводилося в два етапи. На першому етапі всі елементи системи виставлялись на оптичній осі, а саме розрядного модуля, лінзи та щілини монохроматора. На цьому етапі використовувався гелій-неоновий лазер. Промінь лазера був націлений на середину щілини і перпендикулярно до неї. Розрядна комірка була розташована таким чином, щоб промінь лазера проходив між електродами. Лінза була розташована між щілиною і розрядною коміркою таким чином, щоб промінь проходив через її центр. На другому етапі здійснювалося фокусування за допомогою лінзи випромінювання розряду на щілину монохроматора. При увімкненій установці сфокусувати свічення розряду було неможливо внаслідок небезпеки ураження струмом. Тому імітування свічення плазми розряду здійснювалося світлодіодом, який був розміщений в міжелектродному проміжку. Точне фокусування випромінювання плазми на щілину монохроматора здійснювалося за інтенсивністю свічення на певній довжині хвилі.

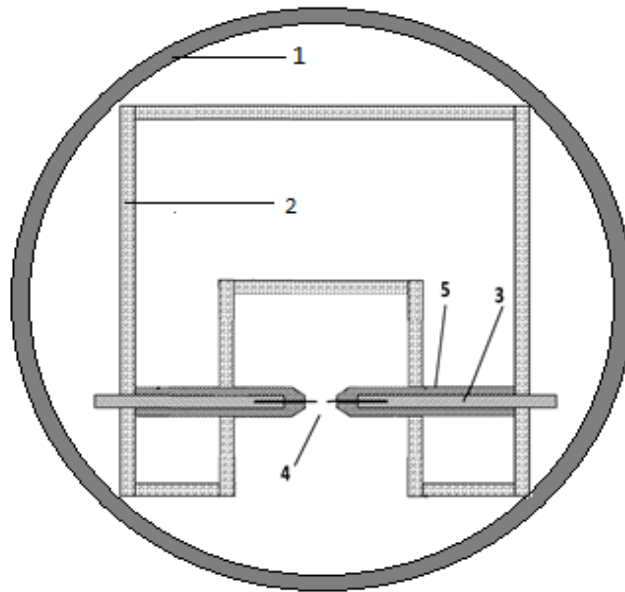


Рис.1.9 - Будова розрядної камери: 1 – діелектричний корпус, 2 – система кріплення металевих електродів, 3 – міжелектродний проміжок, 4 – металеві електроди, 5 – ізоляційні фторопластові втулки [29,50].

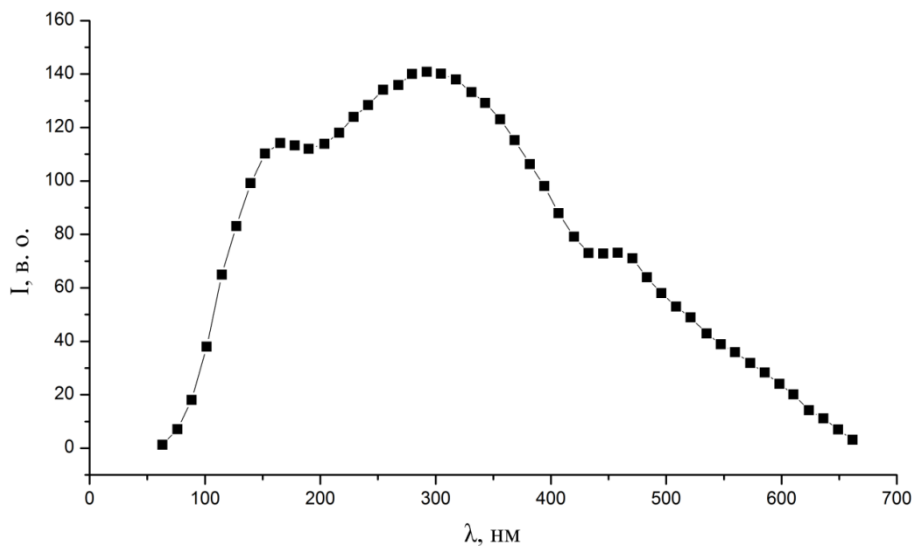


Рис.1.10 - Залежність чутливості системи реєстрації (МДР-2 + ФЕП-106) від довжини хвилі.

Для оцінки енергетичного внеску в плазму перенапруженого наносекундного розряду реєструвались осцилограми струму та напруги з допомогою

шестиканального осцилографа 6ЛОР-04. Імпульси напруги на електродах подавались через ємнісний дільник на перший канал осцилографа. Імпульси сили струму через калібрований пояс Роговського подавались на другий канал осцилографа. Синхронізація імпульсів блоку живлення розряду з запуском наносекундного осцилографа здійснювалась за допомогою генератора імпульсів Г5-15. Часова залежність електричної потужності розряду розраховувалась як добуток сили струму та напруги. Енергетичний внесок в плазму обчислювався інтегруванням потужності за часом.

Для запалювання сильнострумowego наносекундного розряду на один з електродів подавались біполярні імпульси високої напруги загальною тривалістю 50-100 нс і амплітудою $\pm(20-40)$ кВ. Між металевими електродами сферичної форми запалювався дифузний розряд з амплітудою імпульсів струму 50-170 А. Об'єм плазми не переважав 5×10^{-9} м³. При віддалі між електродами $d=0,001$ м і атмосферному тиску повітря розрядний проміжок був перенапруженим, оскільки для неперенапруженого проміжку в повітрі ($p = 101$ кПа) напруженість електричного поля складає 0,30 кВ/м [2,3], а в даних експериментах вона досягала 3-5 кВ/м. Частота повторення імпульсів змінювалась у діапазоні $f = 40-1000$ Гц.

Імпульси напруги на розрядному проміжку та розрядний струм вимірювались за допомогою широкосмугового ємнісного дільника напруги, поясу Роговського і широкосмугового осцилографа 6 ЛОР-04. Часове розділення цієї системи реєстрації було рівним 2-3 нс. Дослідження просторових характеристик наносекундного розряду проводилось з використанням цифрової фотокамери. Для реєстрації спектрів випромінювання розряду використовувався монохроматор МДР-2, фотопомножувач ФЕП-106, підсилювач постійного струму і електронний потенціометр. Випромінювання плазми аналізувалось в спектральній області 200-650 нм. Система реєстрації випромінювання плазми була прокалібрована за випромінюванням дейтерієвої лампи в спектральному діапазоні 200-400 нм і банд-лампи в діапазоні довжин хвиль 400-650 нм.

Вимірювання потужності випромінювання точкової лампи відбувалось за допомогою ультрафіолетового вимірювача абсолютної потужності випромінювання «ТКА-ПКМ», який налаштований на вимірювання в спектральному діапазоні 200-400 нм.

1.4. Характеристики перенапруженого наносекундного розряду між електродами з перехідних металів в повітрі атмосферного тиску

В пункті приведені результати дослідження просторових, електричних та оптичних характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку, міді і заліза в повітрі при умовах досить однорідного розподілу напруженості електричного поля в розрядному проміжку «сфера-сфера».

З результатів реєстрації усереднених просторових характеристик розряду, наведених на рис.1.11, випливає, що в системі електродів «сфера – сфера» при атмосферних тисках повітря і міжелектродній віддалі сумірній за величиною з радіусом заокруглення металевго електрода, реалізується дифузний розряд сферичної форми, об'єм якого сильно залежить від частоти повторення імпульсів напруги. Режим роботи у вигляді «точкової» лампи досягається лише при частотах повторення імпульсів напруги 40-150 Гц.



Рис.1.11 - Світлини перенапруженого високовольтного наносекундного розряду між мідними електродами при частотах слідування імпульсів (зліва на право) 40, 150 і 1000 Гц [29].

При збільшенні частоти повторення імпульсів напруги до 1000 Гц діаметр плазмоутворення зростає у 3–4 рази і охоплює нові ділянки робочої поверхні електродів, що може бути зумовлено залишковими явищами в плазмі, коли густина заряджених часток не встигає релаксувати до свого початкового рівня у міжімпульсний період. Для розряду між електродами з цинку, заліза і халькопіритів були одержані аналогічні результати. Сферична форма зони свічення плазми може бути зумовлено використанням діелектричних трубок на електродах і накопиченням на поверхні діелектрика малорухливих додатних іонів, які утворюються в результаті іонізаційних процесів біля електродів і призводять до зміни конфігурації напруженості електричного поля в міжелектродному проміжку [51]. Другою причиною цього явища можуть бути особливості утворення стримерів в сильно перенапружених проміжках наносекундного розряду в повітрі, які пов'язані з генерацією стримерів в напрямку перпендикулярному міжелектродній віддалі і вектору напруженості електричного поля [34]. Дифузний вигляд досліджуваного розряду при атмосферних тисках повітря підтверджується результатами дослідження просторових характеристик поперечного наносекундного розряду без спеціальної системи передіонізації, який запалювався з використанням високовольтного модулятора з амплітудою імпульсів напруги $U < 35$ кВ, в азоті при $p = 4\text{--}101$ кПа [52]. Світлини цього розряду в поєднанні з реєстрацією просторових характеристик розряду за допомогою CCD – камери показали, що дифузний вигляд подібних розрядів зберігається на протязі всієї тривалості імпульсу напруги і при різних частотах їх повторення. Як впливає з експериментальних результатів [52], у сильнострумовому наносекундному розряді в азоті, пучок втікаючих електронів формується лише при тисках азоту, менших 13 кПа. Тому в умовах даного експерименту основним чинником, що визначає дифузний характер розряду, є переважно рентгенівське випромінювання плазми.

Дифузний вигляд і форма плазмоутворення, близька до сферичної, була також близькою до світлин наносекундних розрядів у повітрі при віддалі між

електродами $d < 0,005$ м при їх радіусі заокруглення $0,006$ м [2]. В цьому випадку можливо допустити, що втікаючі електрони утворюються за рахунок підсилення напруженості електричного поля на природних мікрівістрях робочих ділянок електродів, які потім вибухають і служать джерелом електронів і парів матеріалу електродів. Сферична форма плазмоутворення може бути зумовлена генерацією супутнього характеристичного і тормозного рентгенівського випромінювання в сильноперенапруженому розрядному проміжку [53-55], яке ізотропно підсвічує весь розрядний проміжок.

На рис.1.12. наведено осцилограми напруги і струму між мідними електродами в повітрі атмосферного тиску. При використанні електродів з цинку або нержавіючої сталі всі електричні характеристики розряду були близькими до приведених на рис.1.12. Із-за неузгодженості вихідного опору високовольтного модулятора з опором розряду і наявності відбитих імпульсів від розрядного проміжку з плазмою, імпульс напруги складався з окремих пічків тривалістю близько 5-10 нс. Тривалість основної частини цугу імпульсів напруги досягала 50-100 нс. Біполярні пічки імпульсу напруги мали амплітуду додатньої і від'ємної складової до 15-20 кВ. Імпульси струму наносекундного розряду представляли собою послідовність біполярних імпульсів струму з величиною 120-150 А (внаслідок малого часового розділення поясу Роговського пічки струму не проявлялись).

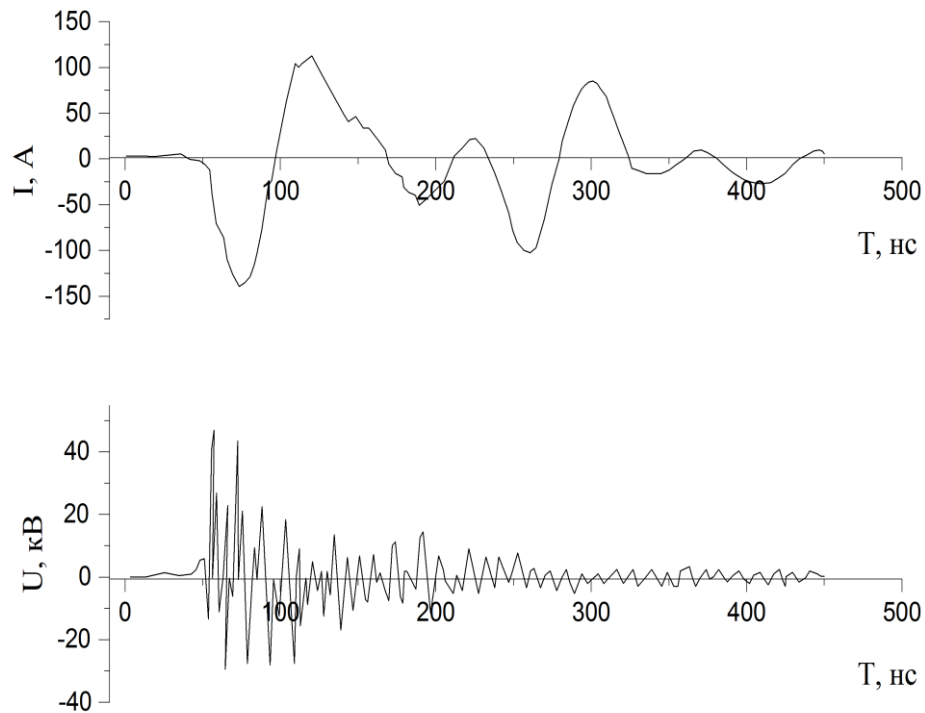


Рис.1.12 - Осцилограма напруги на розрядному проміжку між мідними амплітудою додатних і від'ємних складових електродами (при тиску повітря 101 кПа і частоті слідування імпульсів $f=100\text{Гц}$) [29].

Загальна тривалість послідовності імпульсів струму з спадаючою за часом амплітудою досягала 150-200 нс. Такий характер імпульсного енергетичного внеску, що реалізується в режимі неузгодження вихідного опору генератора високовольтних наносекундних імпульсів напруги з опором плазми розряду, сприяє ефективному розпиленню матеріалу електродів. Просторові, електричні та деякі емісійні характеристики біполярного наносекундного розряду між металевими електродами (Zn, Cu, Fe при $d=0,5-4$ мм) в азоті атмосферного тиску досліджувались в [37,38] і вони корелюються з результатами наших експериментів.

Шляхом графічного множення осцилограми імпульсу струму і осцилограми напруги було одержано розподіл за часом імпульсного енергетичного внеску в плазму наносекундного розряду. Максимальна імпульсна потужність розряду спостерігалась на початковій стадії пробою

розрядного проміжку і досягала 4 МВт (рис.1.13). Інтегрування за часом імпульсної потужності дозволило визначити електричну енергію, що була внесена в плазму розряду за час однієї послідовності імпульсів напруги і струму. Для умов запалювання перенапруженого наносекундного розряду при тиску повітря 101 кПа і других умовах, приведених в підпису до рис.1.13, величина енергії, внесеної в плазму досягала 105 мДж.

Дослідження спектральних характеристик випромінювання плазми сильнотривового наносекундного розряду в повітря атмосферного тиску між електродами з перехідних металів (Zn, Cu, Fe) показало, що близько 80-90 % його потужності випромінювання з спектрального діапазону 200-1000 нм зконцентровано в спектральних інтервалах 200-220 нм (електроди з Zn), 200-230 нм (Cu), 200-260 нм (200-300) нм (Fe). При ідентифікації спектральних ліній в спектрах випромінювання розрядів використовувались довідники [56,57].

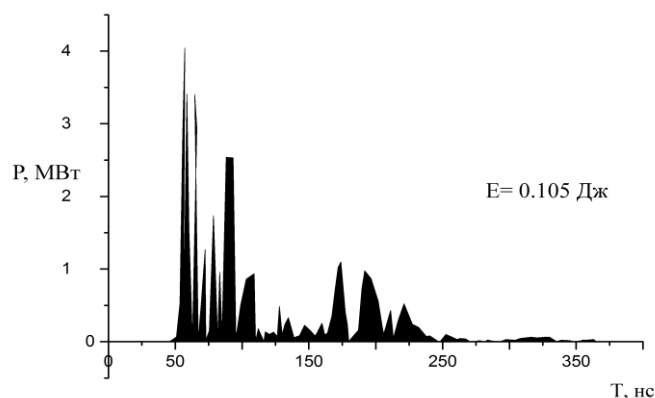


Рис.1.13 - Імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду в повітрі між мідними електродами ($p = 101$ кПа, $f = 100$ Гц) [29].

Спектри випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі та суміші повітря з малою домішкою парів води, одержані при різних віддальх між електродами із цинку (рис.1.14; 1.15). При значному перенапруженні розрядного проміжку, коли віддаль між електродами мінімальна ($d = 0,001$ м) в повітрі атмосферного тиску основними в спектрах

випромінювання плазми є дві групи інтенсивних спектральних ліній атома та іона цинку в спектральному інтервалі 200-280 нм. Найбільш інтенсивними в першій групі спектральних ліній були іонні лінії: 202,6; 206,2 нм $ZnII$, а в другій групі лінії атома цинку– 250,2; 255,8 нм ZnI , що добре корелюється з спектральними характеристиками лампи на парах цинку [58]. В порівнянні з даними праці [58], УФ спектр випромінювання в цих ділянках включав значно більше інтенсивних спектральних ліній цинку. В ближній УФ і видимій ділянках спектру спектральні лінії цинку випромінювались на фоні широких смуг з максимумами при довжинах хвилі 380 і 450 нм, що може бути зумовлено випромінюванням молекули оксиду цинку (ZnO). Ці широкі смуги добре корелюються з смугами люмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку [59].

При збільшенні віддалі між електродами до $d = 0,005$ м і атмосферному тиску повітря відбувається зменшення напруженості електричного поля в розрядному проміжкові, що приводить до зменшення температури електронів та погіршення умов ренгенівської передіонізації. При цьому, інтенсивність випромінювання спектральних ліній атомів та іонів цинку з спектрального інтервалу 200-215 нм зменшується практично до нуля, а інтенсивність атомарних спектральних ліній цинку (з інтервалу 250-280 нм) зменшується в декілька разів. Для плазми повітря з малими домішками парів цинку при $d = 0,005$ м основними стають спектральні лінії цинку в інтервалах довжин хвиль 250-280; 330-350; 460-510 нм. При додаванні у повітря атмосферного тиску невеликої домішки парів води ($p = 130$ Па; рис.6) в спектрі випромінювання розряду спостерігаються малоінтенсивна смуга радикала гідроксилу (OH ; 309,3 нм) і спектральні лінії атома водню у видимій області спектру.

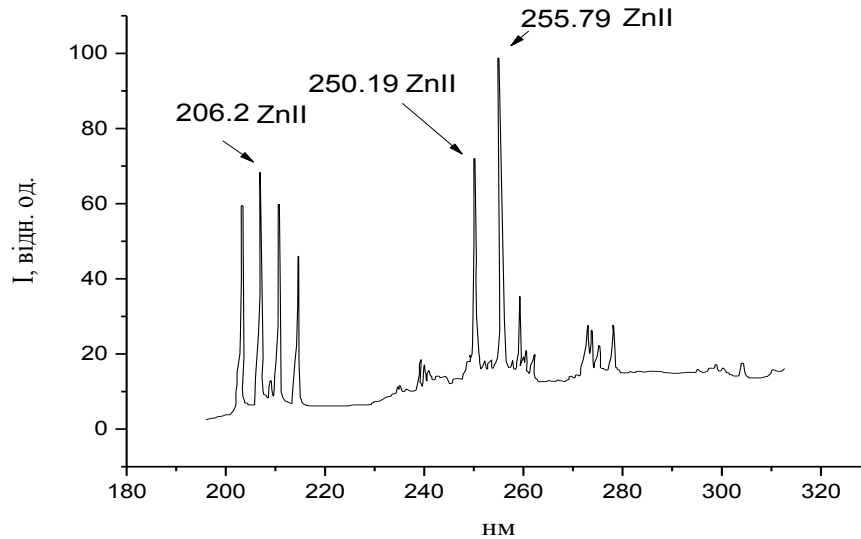


Рис.1.14 - Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі (при $p = 101$ кПа; $d=0,001$ м) [29].

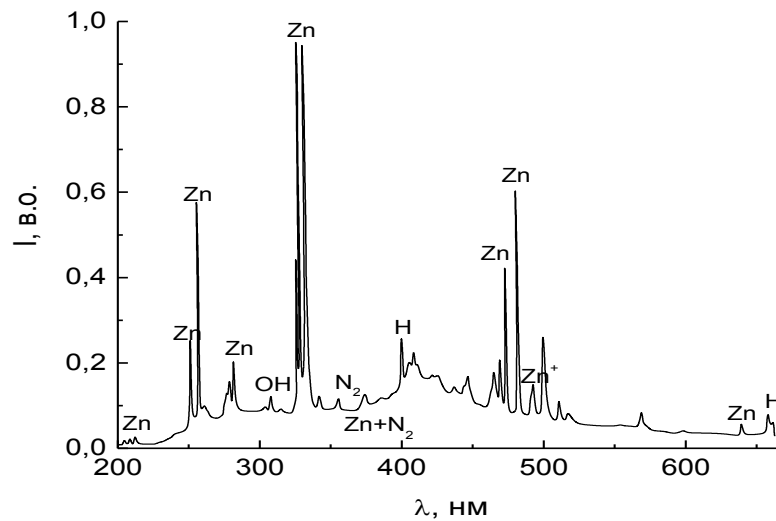


Рис.1.15 - Спектр випромінювання плазми розряду на суміші $p(\text{повітря}) - p(\text{H}_2\text{O}) = 101$ кПа -130 Па при $d=0,005$ м [29].

В спектрі випромінювання плазми повітря, парів води і цинку була зареєстрована широка смуга в спектральному діапазоні 370-470 нм, яка не спостерігається в спектрі випромінювання плазми при заміні повітря гелієм. Максимум випромінювання для цієї смуги знаходиться в спектральному

діапазоні 410-415 нм. Ця смуга може належати молекулам чи малим кластерам на основі оксидів цинку, які в газовій фазі перебувають у збудженому стані.

На рис.1.16. приведені ділянки спектрів випромінювання ($\lambda = 200-230$ нм) плазми наносекундного розряду в повітрі ($p = 101; 303$ кПа) між електродами з міді. Як і для менш потужного уніполярного наносекундного розряді між мідними електродами [30], основними в спектрах випромінювання були спектральні лінії іонів міді (табл.1.1). Одержаний нами спектр УФ-випромінювання також добре корелюється з спектром випромінювання уніполярного субнаносекундного розряду з пучком втікаючих електронів між електродами з міді при величині межелектродної віддалі $0,0005$ м) [29].

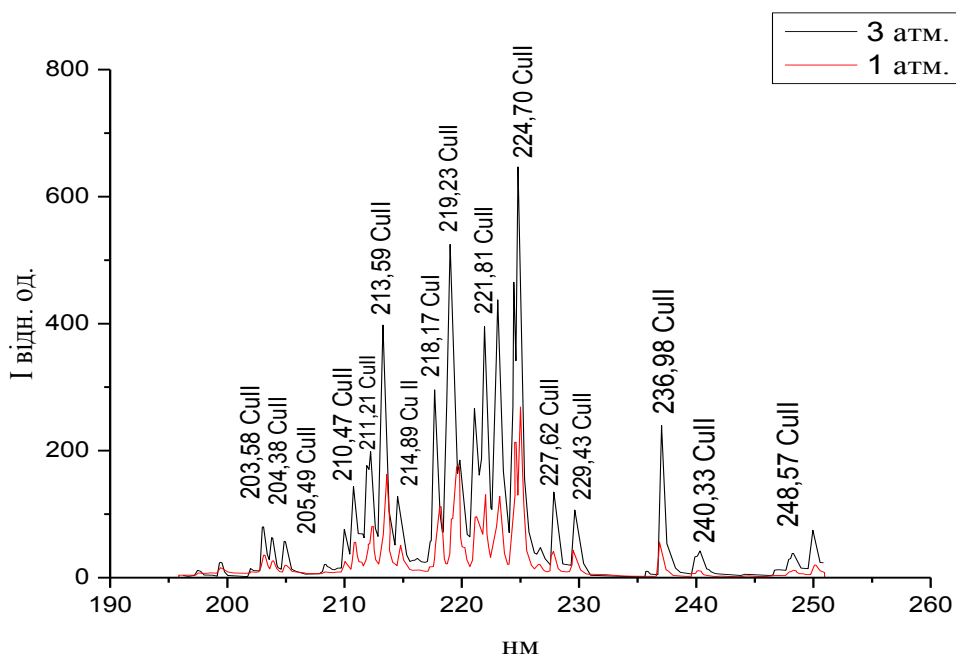


Рис.1.16 - Ділянка спектру випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між мідними електродами в повітрі з найбільш інтенсивними спектральними лініями випромінювання атомів та іонів міді (тиск повітря 101 і 303 кПа, $d=0,001$ м і $f = 40$ Гц) [29].

В табл.1.1. приведені найбільш інтенсивні спектральні лінії в спектральному інтервалі 200-250 нм (лише спектральні лінії з інтенсивністю, які переважають 20 % від найбільш інтенсивної в даному інтервалі).

В спектрах випромінювання домінують переходи з енергетичних рівнів однозарядних іонів 8,23-9,12 eV при зміні електронної конфігурації 4p-4s, а також спектральні лінії атомів міді, які фіксуються на переходах з високозбуджених станів іона міді з енергіями в інтервалі 5,68-7,02 eV.

На рис.1.17 представлена ділянка спектру випромінювання з найбільш інтенсивними спектральними лініями для плазми наносекундного розряду між електродами з нержавіючої сталі. В табл. 1.2 наведено результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній заліза в спектральному інтервалі 200-300 нм. Розшифровка спектру показала, що при розряді між електродами з нержавіючої сталі домінують спектральні лінії атомів та однозарядних іонів заліза, а найбільш інтенсивною є спектральна лінія 249.6 нм FeI. В спектрі випромінювання розряду між мідним та нержавіючим електродами, як і для розряду між двома мідними електродами, найбільш інтенсивним було випромінювання на переходах однозарядних іонів міді в спектральному інтервалі 210-220 нм, а спектральні лінії заліза лише доповнювали цей спектр в діапазоні 250-300 нм. Найбільш інтенсивною в цьому випадку з спектральних ліній заліза була лінія 271 нм FeI. Такий розподіл випромінювання розряду між електродами з міді і нержавіючої сталі зумовлений переважно різними теплофізичними характеристиками цих металів.

Випромінювання спектральних ліній заліза спостерігалось з плазми наносекундного розряду в гелії високого тиску ($p = 101-505$ кПа; $d = 0,012$ м) між нержавіючими електродами при перенапруженні в 100-300 % у діапазонах довжин хвиль 360-400 нм; 700-730 нм) [60]. Більш короткохвильовий діапазон випромінювання в цій праці не досліджувався. Найбільш інтенсивним випромінювання атомів заліза було в режимі сильнострумowego дифузного розряду, коли на поверхні катоду спостерігались яскраві катодні плями. В середовищі повітря сильнострумовой дифузний розряд не запалюється.

На рис.1.17;1.18 представлені ділянки спектрів випромінювання з найбільш інтенсивними спектральними лініями для плазми наносекундного розряду між електродами з нержавіючими електродами та між мідним і

нержавіючим електродом. В таблиці 1.2 наведено результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній для цих ділянок спектру для наносекундного розряду між електродами з нержавіючої сталі. Розшифровка спектру показала, що при розряді між електродами з нержавіючої сталі домінують спектральні лінії атомів та однозарядних іонів заліза, а найбільш інтенсивною є спектральна лінія 249.6 нм FeI.

Таблиця 1.1 - Результати ідентифікації найбільш інтенсивних спектральних ліній в спектрі випромінювання плазми наносекундного розряду в повітрі ($p = 101$ кПа) між мідними електродами ($d = 0,001$ м); де: λ – довжина хвилі, З.С. – зарядовий стан, E_n – енергія рівня, K_n – електронна конфігурація, T_n – терм, індекси «в» і «н» означають верхній і нижній енергетичний рівень, I – нормована інтенсивність випромінювання з врахуванням спектральної чутливості фотопомножувача та монохроматора [29].

№	λ , нм	З.С.	E_n , eВ	K_n	T_n	E_v , eВ	K_v	T_v	I , в.о.
1	201,3	Cu III	9,76	4s	$^2D_{3/2}$	15,92	4p	$^2D^o_{3/2}$	56
2	202,4	Cu I	0,00	4s	$^2S_{1/2}$	6,12	5p	$^2P_{1/2}$	57
3	202,4	Cu I	0,00	4s	$^2S_{1/2}$	6,12	5p	$^2P_{3/2}$	57
4	203,5	Cu II	2,97	4s	3D_1	9,06	4p	3D_1	100
5	204,3	Cu II	2,71	4s	3D_3	8,78	4p	3D_3	52
6	205,4	Cu II	2,83	4s	3D_2	8,86	4p	3D_2	50
7	210,4	Cu II	2,97	4s	3D_1	8,86	4p	3D_2	28
8	211,2	Cu II	3,25	4s	1D_2	9,12	4p	1P_1	47
9	212,6	Cu II	2,83	4s	3D_2	8,66	4p	3F_2	55
10	213,5	Cu II	2,71	4s	3D_3	8,52	4p	3F_4	92
11	214,8	Cu II	8,66	4p	3F_2	14,43	4d	3D_2	32
12	218,1	Cu I	0,00	4s	$^2S_{1/2}$	5,68	4s4p	$^2P_{1/2}$	43
13	219,2	Cu II	2,83	4s	3D_2	8,48	4p	3F_3	61
14	219,9	Cu I	1,38	4s ²	$^2D_{5/2}$	7,02	4p	$^2D_{5/2}$	20
15	221,0	Cu II	3,25	4s	1D_2	8,86	4p	3D_2	31
16	221,8	Cu II	2,83	4s	3D_2	8,42	4p	3P_1	39
17	223,0	Cu I	1,38	4s ²	$^2D_{5/2}$	6,94	4s4p	$^2F_{7/2}$	31
18	224,2	Cu II	3,25	4s	1D_2	8,78	4p	3D_3	51
19	224,7	Cu II	2,71	4s	3D_3	8,23	4p	3P_2	61

Наші результати добре корелюються з відповідними спектрами випромінювання високовольтного субнаносекундного розряду у повітрі атмосферного тиску для системи електродів типу «голка-площина», в якому значну роль відіграють втікаючі електрони [8]. В спектрі випромінювання розряду між мідним та нержавіючим електродами, як і для розряду між двома мідними електродами, найбільш інтенсивним було випромінювання на переходах однозарядних іонів міді в спектральному інтервалі 210-220 нм, а спектральні лінії заліза лише доповнювали цей спектр в діапазоні 250-300 нм. Найбільш інтенсивною з ліній заліза була спектральна лінія 271 нм FeI.

Боротися з різними формами вірусу грипу, можливо знезаражуючи приміщення і транспорт УФ-випромінюванням ламп на основі атомів ртуті (переважно на довжині хвилі 254 нм). Вони досить ефективні, але мають суттєвий недолік - вони вбивають не лише мікроби і віруси, але і клітини тіла людини, викликаючи рак шкіри і катаракту рогівки ока. Тому для цього застосування можливо запропонувати використовувати газорозрядну лампу з накачуванням бар'єрним розрядом на хлориді криптону, яка випромінює на довжині хвилі 222 нанометра [32], в якості знезаражувальних світильників. Ці лампи на даний час, коли відсутній цикл серійного виробництва, коштують біля 1000 доларів США. Але при їх встановленні в лікарнях, громадських місцях та в транспорті, вони здатні ефективно протидіяти епідеміям грипу, туберкульозу та ряду інших, збудники яких поширюються повітряно-крапельним шляхом. Розроблена нами безвіконна УФ-лампа на парах перехідних металів працює на звичайному атмосферному повітрі і випромінює в спектральному діапазоні 200-220 нм, вона не потребує використання коштовних газів типу криптону, агресивних газів типу хлору, та кварцових віконець чи оболонок. Тому вона, крім боротьби з вірусними інфекціями, може бути рекомендована для застосування в медицині катастроф і військовій медицині (стерилізація медичних матеріалів і інструментів тощо).

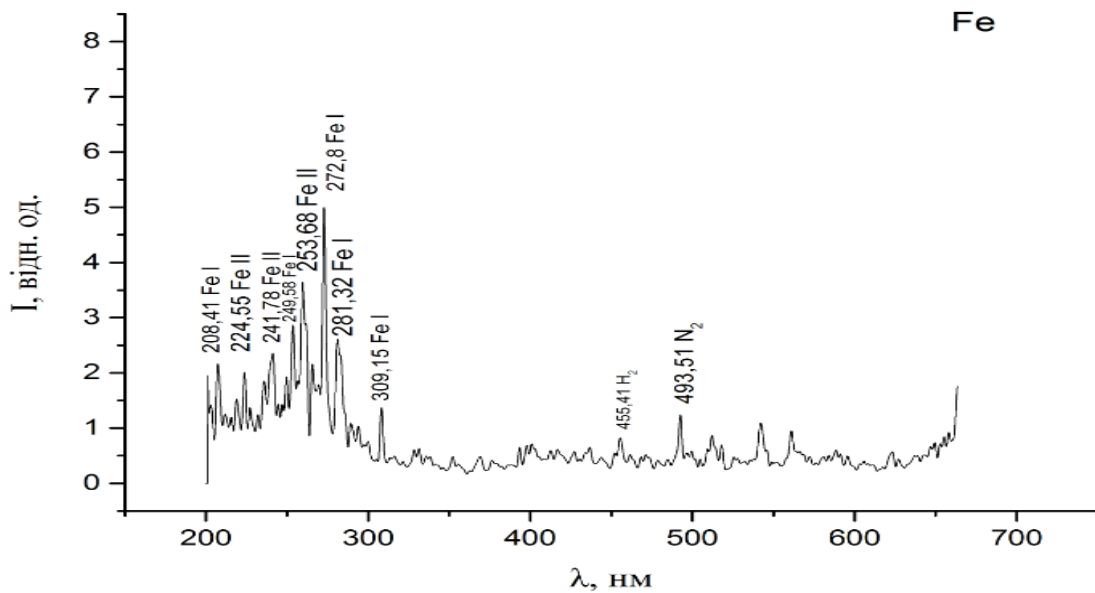


Рис.1.17 - Спектр випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з нержавіючої сталі (тиск повітря – 101 кПа, $d = 0,003$ м, $f = 40$ Гц) [29].

Таблиця 1.2 - Результати ідентифікації спектру випромінювання плазми наносекундного розряду в повітрі між електродами з нержавіючої сталі ($p = 101$ кПа, $d = 0,003$ м, $f = 40$ Гц) [29].

λ , нм	Об'єкт	I, в.о	нижній рівень	верхній рівень
208,41	Fe I	100	a^5D	v^5P^0
224,55	Fe II	300	z^6D^0	e^6F
241,78	Fe II	60	b^2H	y^2H^0
249,58	Fe I	10000	a^5F	w^5G^0
253,68	Fe II	2000	a^4H	z^4H^0
272,80	Fe I	4000	a^4D	z^4D^0
309,15	Fe I	120	b^2F	z^2F^0

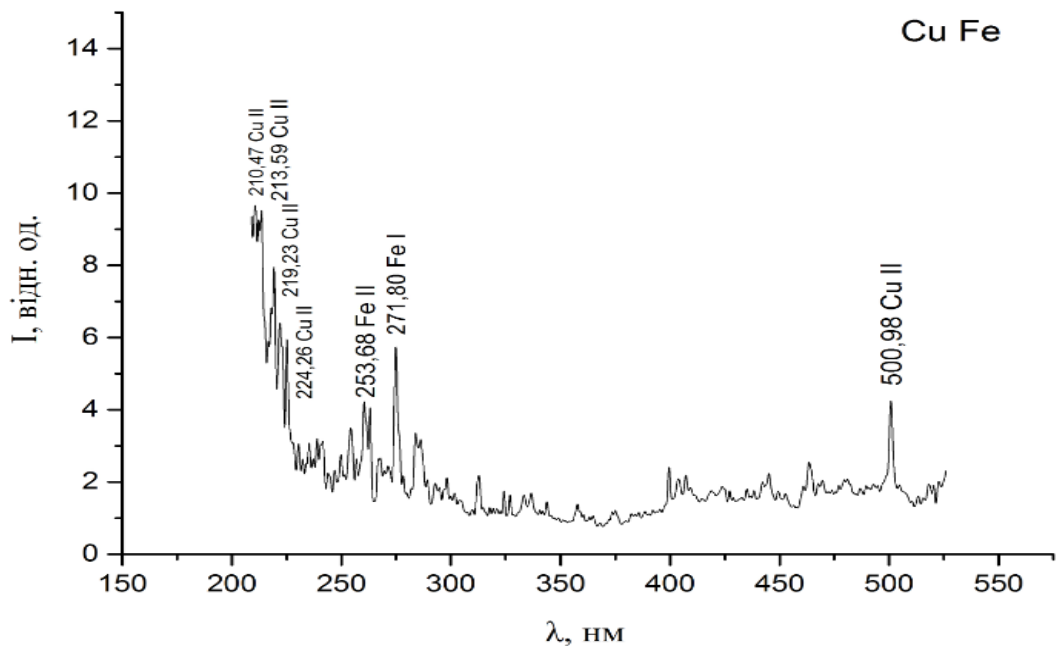


Рис.1.18 - Спектр випромінювання плазми наносекундного розряду між електродами з міді та нержавіючої сталі ($f = 40$ Гц).

На рис.1.19 приведені залежності середньої потужності УФ-випромінювання наносекундного розряду в спектральному діапазоні 200-280 нм від частоти повторення імпульсів напруги та величини зарядної напруги робочого конденсатора високовольтного модулятора. Залежність потужності УФ-випромінювання наносекундного розряду від частоти була нелінійною, максимальне її збільшення спостерігалось в діапазоні частот 40-350 Гц. При збільшенні частоти повторення імпульсів напруги від 35 до 1000 Гц середня потужність УФ-випромінювання розряду зростала близько на порядок. Збільшення же зарядної напруги робочого конденсатора від 13 до 20 кВ (при $f = 35$ Гц) приводило до збільшення потужності УФ-випромінювання розряду лише в два рази. Одержані результати показують, що для збільшення середньої потужності УФ-випромінювання розряду найбільш перспективним є збільшення частоти повторення імпульсів напруги.

Близькими до результатів, наведених на рис.1.19., були і результати дослідження УФ-випромінювання плазми парів цинку, що представлені на рис.1.20.

Оскільки в умовах даних експериментів основним механізмом внесення в плазму парів металу є – екстонний (вибух мікрівістрь на поверхні електродів), при якому густина електронів плазми може досягати 10^{16} - 10^{17} см^{-3} [47], тому механізм утворення збуджених іонів металу може визначатися процесами збудження іонів металу в основному стані електронами, а також процесами електрон-іонної рекомбінації. Ефективні перерізи подібних перерізів для іонів міді і заліза на даний час відсутні.

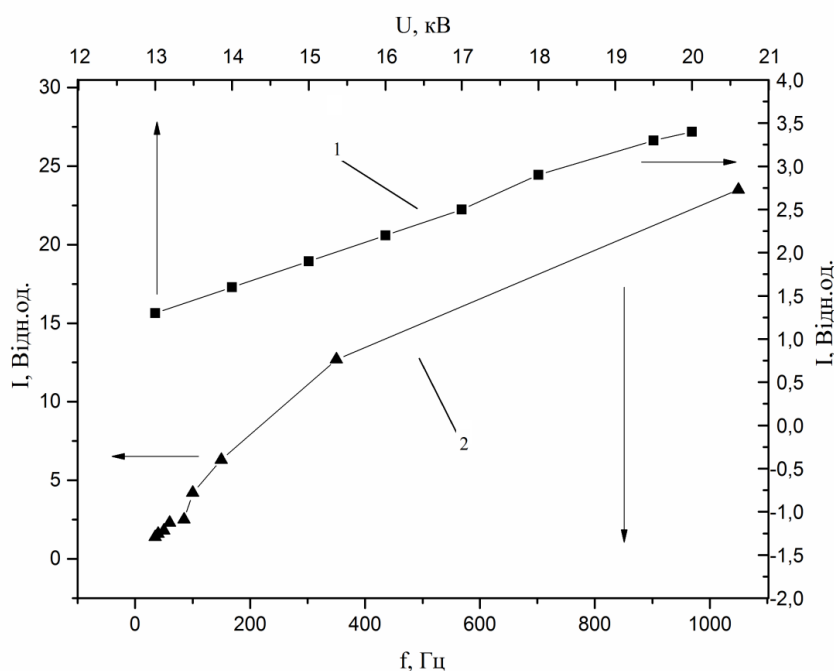
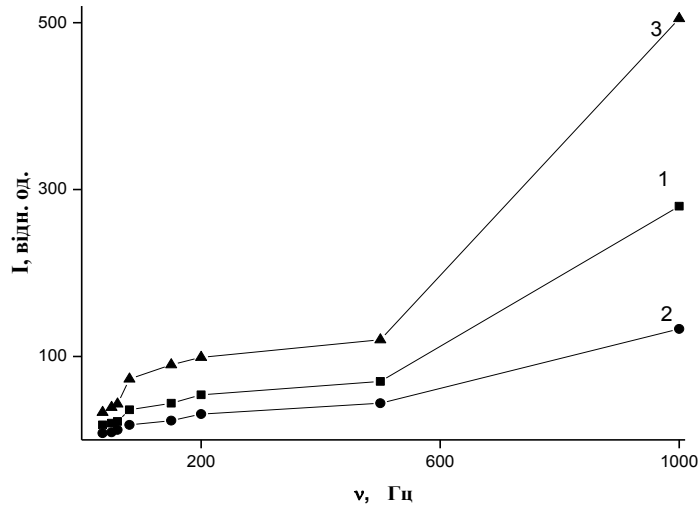
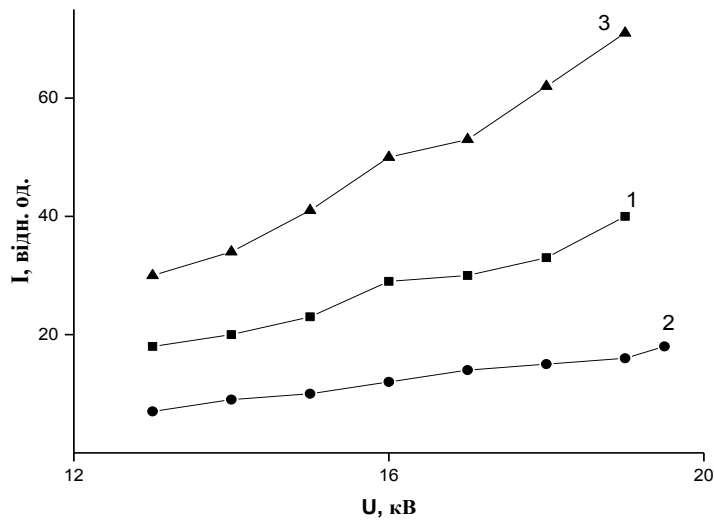


Рис.1.19 - Залежність середньої потужності випромінювання плазми розряду в повітрі між електродами з міді у спектральному діапазоні 200-280 нм від частоти повторення імпульсів (при фіксованій зарядній напрузі робочого конденсатора високовольтного модулятора $U = 13$ кВ, $d = 0,001$ м, $f = 35$ Гц і $p=101$ кПа) (1) та від величини зарядної напруги робочого конденсатора високовольтного модулятора (2) (при $f = 35$ Гц) [29].

Для іонів цинку відповідні ефективні перерізи досліджені і вони виявились досить великими - 10^{-16} см^2 [61]. Тому, вірогідним є, що збуджені атома та іони перехідних металів утворюються в плазмі перенапруженого наносекундного розряду в результаті збудження однозарядних іонів цих металів в основному енергетичному стані електронами та в процесі рекомбінації двозарядних іонів перехідних металів електронами розряду.



а



б

Рис.1.20 - Залежність середньої потужності УФ-випромінювання (3-ділянка 200-280 нм; 1,2 – видима ділянка спектру та УФ діапазон 280-390 нм) перенапруженого наносекундного розряду між електродами з цинку (тиск повітря 101 кПа, віддаль між електродами – 0,002 м) від частоти слідування імпульсів (при зарядній напрузі $U = 13$ кВ) (а) та від зарядної напруги робочого конденсатора високовольтного імпульсного модулятора (при частоті $\nu = 35$ Гц) (б).

1.5. Характеристики і параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопїритів (CuInSe_2 , CuSbSe_2) в повітрі

Халькопїрити $\text{CuIn(Sb)S}_2(\text{Se}_2)$ є перспективними матеріалами для застосування в фотогальванічних приладах, що зумовлено їх високими коефіцієнтами поглинання в видимій і близькій інфрачервоній – області спектру, а також високою світловою стійкістю [62]. Для практичного використання цих матеріалів важливим є одержання якісних тонких плівок відповідного стехіометричного складу або наноструктур на їх основі [63].

В працях [64,65] методом емісійної спектроскопії з часовим розділенням виконано дослідження температури і густини електронів, швидкості руху атомів індію і міді, а також швидкості рекомбінації іонів металів в лазерній ерозійній плазмі на основі полікристалічної мішені із сполуки CuInSe_2 в вакуумі. Лазерне напилення дозволяє одержувати тонкі плівки халькопїритів стехіометричного складу, але вихід матеріалів для сонячної енергетики є низьким, а сам процес синтезу таких плівок досить вартісний. Це зумовлено переважно використанням кошовної лазерної і вакуумної техніки. Тому на даний час актуальною є розробка не вакуумних плазмових технологій синтезу тонких плівок на основі халькопїритів перехідних металів, які мають відповідний стехіометричний склад і придатні для використання в фотовольтаїчних перетворювачах. Так, в праці [66] повідомлялось про синтез наноструктур на основі сполуки CuInSe_2 в іскровому і імпульсному дуговому розрядах в етанолі, в якому була розміщена стехіометрична суміш порошків міді, індію і селену. Синтез наноструктур оксиду міді, які також використовуються в сонячних батареях, може бути успішно проведений в дистильованій воді за допомогою сильнострумового наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску над поверхнею розчинів солей міді [67].

Може виявитись перспективним і використання перенапружених наносекундних розрядів шляхом розпилення халькопїритових і металевих

електродів в повітрі атмосферного тиску [27, 68]. В цьому випадку відпадає необхідність застосування вакуумної і лазерної техніки, а самі розряди за рахунок використання в них супутнього рентгенівського випромінювання можуть бути досить однорідними і придатними для осадження тонких наноструктурованих плівок на різні підкладки. Найбільш дослідженими на даний час є субнаносекундні високовольтні розряди в повітрі і азоті, що запалювались між металевими електродами при віддалі між ними в діапазоні 1-15 см [8-11]. Менш дослідженими є розряди наносекундної тривалості між електродами з напівпровідників при міжелектродних віддальх в діапазоні $d=1-5$ мм, для систем електродів з помірною неоднорідністю напруженості електричного поля при атмосферному тиску повітря.

В даному пункті наведено результати дослідження характеристик і параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску між електродами з полікристалічних халькопіритів (CuInSe_2 , CuSbSe_2).

Електроди з полікристалів халькопіриту встановлювались в негерметизовану розрядну камеру з діелектрика, тому всі експерименти проводились при атмосферному тиску в повітрі. Діаметр циліндричних напівпровідникових електродів складав 5 мм, а радіус їх заокруглення був рівним 3 мм. Для локалізації розряду в міжелектродному проміжку, електроди з халькопіриту вставлялись в діелектричні трубки, так що довжина їх не ізольованої частини не переважала 3-4 мм.

Для застосування спектроскопічної методики визначення температури електронів в плазмі газового розряду за розподілом заселеностей енергетичних рівнів збуджених атомів необхідним є наявність локальної термодинамічної рівноваги. Час встановлення рівноважного розподілу в подібних розрядах атмосферного тиску не переважає 1 пс [2], що значно менше тривалості імпульсів напруги і струму. В цьому випадку можливо визначення температури електронів за допомогою наступного співвідношення [69]:

$$kT_e = (E_2 - E_1) / \ln(I_1 A_2 g_2 \lambda_1 / I_2 A_1 g_1 \lambda_2), \quad (1.1)$$

де: k – стала Больцмана, E_1 , E_2 – енергії рівнів атома, I_1 , I_2 і λ_1 , λ_2 – інтенсивності випромінювання спектральних ліній і їх довжини хвиль випромінювання, A_1 , A_2 і g_1 , g_2 – імовірності спонтанних переходів і статистична вага енергетичних рівнів. При використанні усереднені за часом інтенсивності спектральних ліній атомів, взятих з спектральних вимірювань, одержимо середню температуру електронів плазми. При застосуванні в формулі (1.1) інтенсивностей, взятих з осцилограм випромінювання, одержимо залежність температури електронів від часу на протязі енергетичного внеску в плазму.

За формулою (1.2) можливо визначити електронну концентрацію електронів в плазмі наносекундного розряду (виражає нижню межу густини електронів, для яких плазма буде в діапазоні 10% від локальної термодинамічної рівноваги) [70]:

$$n_e \geq 1,2 \cdot 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3 \quad (1.2)$$

де $T(K)$ – електронна температура в градусах Кельвіна, $\Delta E(eV)$ – енергія переходу, що відповідає самій короткій довжині хвилі, яка була використана для визначення електронної температури.

Основні результати дослідження характеристик і параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопіритів в повітрі атмосферного тиску наведено в статті [71]

Світлини розряду в повітрі атмосферного тиску між електродами з халькопіритів були аналогічними світлинам, наведеним в попередньому пункті для перенапруженого наносекундного розряду між електродами з міді чи цинку (при однакових міжелектродних віддальх, тиску повітря в 1 Атм і однакових умовах внесення енергії в розряд).

Осцилограми напруги і імпульсної потужності, яка вноситься в наносекундний розряд, приведені на рис.1.21. В експерименті зафіксовані осциляції напруги і імпульсної потужності перенапруженого наносекундного розряду з напівперіодом ~ 10 нс, які зумовлені неузгодженістю вихідного опору генератора імпульсів високої напруги з навантаженням. Напівперіод осциляцій струму складав близько 50 нс при величині амплітуди струму до 100 А. Основна частина електричної потужності вносилась в розряд в перші 150 нс. Максимальна величина імпульсної електричної потужності внесеної в плазму досягала ~ 1 МВт. В проміжку часу $t = 150-300$ нс розряд підтримувався осциляціями імпульсної потужності на рівні $\sim 0,1$ МВт. В подальшому імпульсна потужність розряду зменшувалась до 1 кВт за часовий проміжок 300 - 400 нс.

Такий характер імпульсного енергетичного внеску, який був реалізований в режимі неузгодженості вихідного опору генератора високовольтних наносекундних імпульсів напруги з опором плазми наносекундного розряду, сприяє ефективному розпорошенню електродів з халькопіриту і осадженню його на підкладці з скла у вигляді тонкої плівки.

Електричні характеристики біполярного наносекундного розряду між мідними або цинковими електродами (при $d=0,5-4$ мм) в повітрі були близькими.

Усереднені за часом спектри випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопіриту приведені на рис.1.22 та 1.23. Результати ідентифікації основних спектральних ліній продуктів дисоціації сполук CuInSe_2 і CuSbSe_2 представлені в таблицях 1.3; 1.4. При ідентифікації спектрів використовувались довідники з спектроскопії [72,73].

Спектр випромінювання плазми повітря і продуктів дисоціації сполуки CuInSe_2 , частинки якої вносяться в плазму в результаті мікрровибухів неоднорідностей на поверхні електродів (ектонний механізм внесення парів халькопіриту), включали наступні спектральні лінії атомів міді і індія: 324.7; 327.4; 400.3; 407.3; 427.5; 464.3; 510.6; 515.3; 521.8; 570.0; 573.2; 578,2 нм Cu I і

283.7; 293.3; 303.9; 325.6; 410.2; 451.1 In I. Спектральні лінії атома і іона селена в спектрах випромінювання плазми не проявлялись.

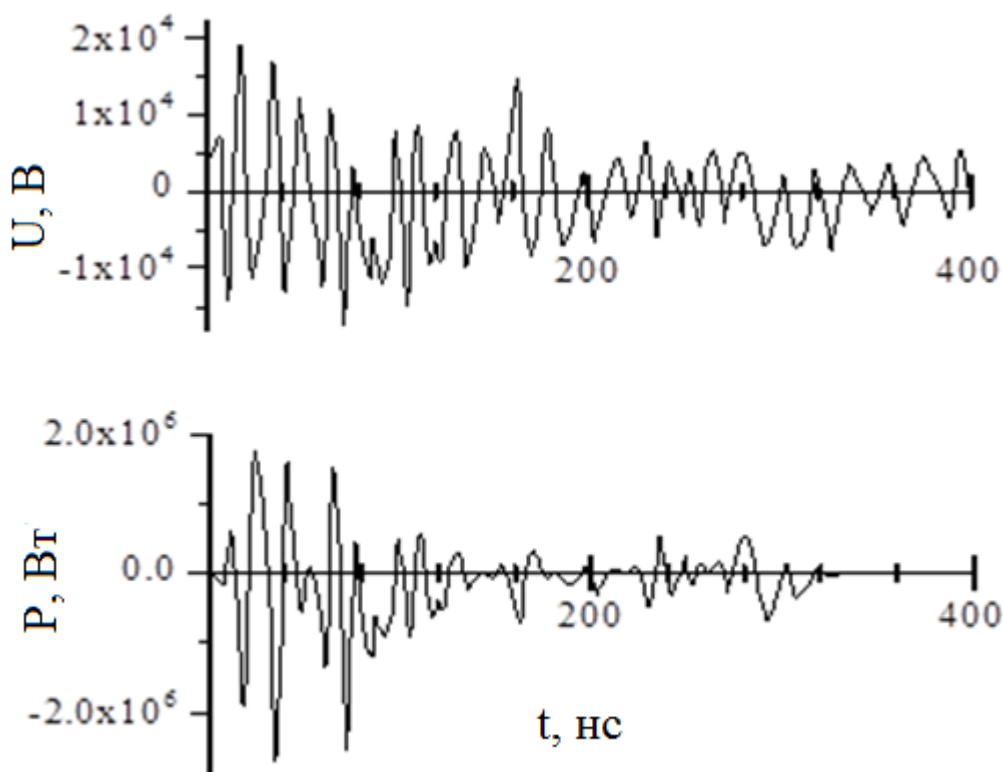


Рис.1.21 - Осцилограми напруги і імпульсний енергетичний внесок в плазму на основі сполуки CuSbSe_2 ($p = 1$ Атм; $d = 2$ мм) [71].

Крім спектральних ліній матеріалу електродів реєстрували також інтенсивну спектральну лінію атомарного іона азоту 500.5 нм III. Ця спектральна лінія спостерігалась у спектрах випромінювання плазми наносекундних розрядів в повітрі атмосферного тиску на протязі перших 50-150 нс, а потім її інтенсивність сильно зменшується внаслідок процесів електрон-іонної рекомбінації. В результаті таких процесів в спектрах випромінювання плазми на пізніх стадіях наносекундного розряду появляються окремі інтенсивні спектральні лінії атома азоту в видимій області спектру. В спектрах випромінювання плазми також спостерігаються слабкі смуги другої додатної системи системи молекули азоту та j-системи радикалу NO. Інтенсивних спектральних ліній іонів міді в спектрах випромінювання

плазми халькопіритів, які можливо було б надійно ідентифікувати не спостерігали.

Таблиця 1.3 - Основні спектральні лінії випромінювання низькотемпературної плазми на основі сполуки CuInSe_2 при віддалі між електродами $d = 3$ мм і тиску повітря 1 Атм [71].

λ , нм	Атом, іон	I, в.о.	$E_{\text{верх}}$, eВ	Терм _{верх}
324,7	Cu I	1,82	3,82	$4p^2P_{1,5}$
327,4	Cu I	1,29	3,79	$4p^2P_{0,5}$
400,3	Cu I	1,34	8,79	$s4d'2P_{1,5}$
407,3	Cu I	0,7	8,02	$s5s'2D_{1,5}$
427,5	Cu I	0,38	7,74	$s5s'4D_{3,5}$
464,3	Cu I	0,68	8,09	$s5s'2D_{1,5}$
510,6	Cu I	0,36	3,82	$4p^2P_{1,5}$
515,3	Cu I	0,3	6,19	$4d^2D_{1,5}$
521,8	Cu I	0,4	6,19	$4d^2D_{2,5}$
570,0	Cu I	1,34	3,82	$4p^2P_{1,5}$
573,2	Cu I	0,43	7,73	$5s^4D_{3,5}$
283,7	In I	0,16	4,64	$s5p2^4P_{2,5}$
293,3	In I	0,37	4,5	$5s^27s^2S_{0,5}$
303,9	In I	0,76	4,07	$5s5d^2D_{1,5}$
325,6	In I	1,28	4,081	$5s5d^2D_{2,5}$
410,2	In I	1,21	3,02	$5s^26s^2S_{0,5}$
451,1	In I	1,7	3,02	$5s^26s^2S_{0,5}$
500,5	N II	2,19	23,14	$2s^22p3d^3F_4$

Таблиця 1.4 - Найбільш інтенсивні спектральні лінії випромінювання плазми наносекундного розряду на основі сполуки CuSbSe_2 (при $d = 2$ мм і тиску повітря 1 Атм) [71].

λ , нм	Атом, іон	I, в. о.	$E_{\text{верх}}$, eВ	Терм _{верх}
324,7	Cu I	0,96	3,82	$4p^2P_{1,5}$
327,4	Cu I	0,94	3,79	$4p^2P_{0,5}$

400,3	Cu I	0,84	8,79	$4d' ^2P_{1,5}$
407,3	Cu I	0,78	8,02	$5s' ^2D_{1,5}$
427,5	Cu I	0,61	7,74	$5s' ^4D_{3,5}$
510,6	Cu I	0,24	3,82	$4p ^2P_{1,5}$
515,3	Cu I	0,25	6,19	$4d ^2D_{1,5}$
521,8	Cu I	0,27	6,19	$4d ^2D_{2,5}$
229,3	Sb I	0,35	6,62	$5d ^2P_{2,5}$
252,9	Sb I	0,48	6,12	$6s ^2P_{1,5}$
259,8	Sb I	0,49	5,82	$6s ^2P_{1,5}$
287,8	Sb I	0,69	5,36	$6s ^4P_{0,5}$
302,9	Sb I	0,33	6,12	$6s ^2P_{1,5}$
363,8	Sb I	0,6	5,69	$6s ^2P_{1,5}$

Імовірно, що однозарядні іони міді утворюються переважно в основному стані і вступають в реакцію діелектронної рекомбінації з електронами. В результаті цих процесів утворюються збуджені атоми міді, які розпадаються з випромінюванням спектральних ліній в видимому і УФ діапазонах довжин хвиль.

Спектри випромінювання плазми на основі продуктів розпаду халькопіритів включали спектральні лінії атомів міді і сурми: 324.7; 327.4; 400.3; 407.3; 427.5; 510.6; 515.3; 521.8; нм Cu I і 229.3; 252.9; 259.8; 287.8; 302.9; 363.8 нм SbI.

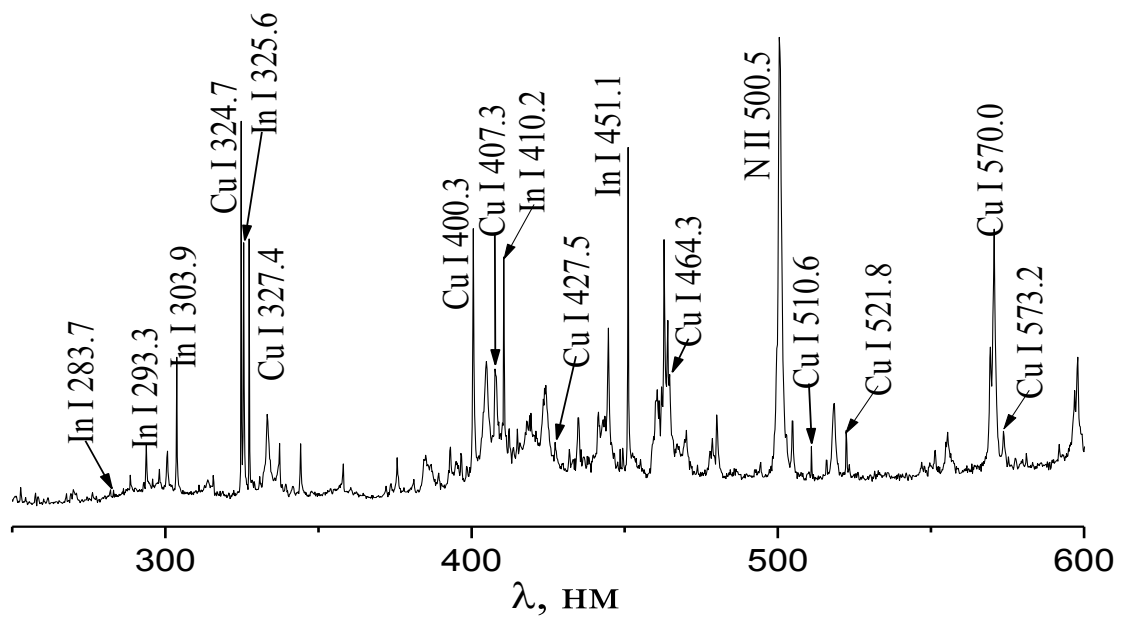


Рис.1.22 - Спектр випромінювання перенапруженого наносекундного розряду в повітрі між електродами на основі сполуки CuInSe_2 [71].

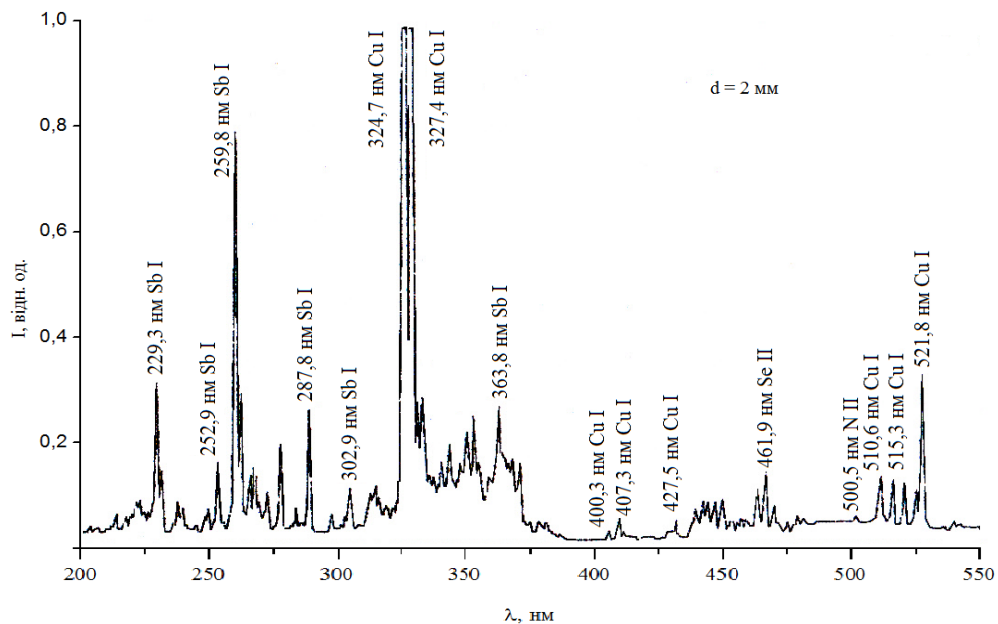


Рис.1.23 - Спектр випромінювання перенапруженого наносекундного розряду в повітрі між електродами на основі сполуки CuSbSe_2 [71].

З продуктів розпилення селену спостерігалась лише одна спектральна лінія атомарного іона селену 461,9 нм SeII. Крім спектральних ліній матеріалу

електродів з халькопіриту в спектрах випромінювання реєструвалась іонна спектральна лінія 500.5 нм Ni , як і для розряду між електродами на основі сполуки CuInSe_2 .

Характерні осцилограми випромінювання на переходах атомів міді, індія та сурми, які спостерігались з плазми халькопіритів представлені на рис.1.24 і 1.25. З осцилограм струму розряду і випромінювання спектральних ліній індія з плазми на основі сполуки CuInSe_2 (рис.1.24) випливає, що останні в перші 50 нс корелюються з осцилограмою імпульсу струму. Проте при цьому спостерігається також інтенсивне післясвічення, тривалість якого для деяких спектральних ліній переважає 150 нс. Найбільшу тривалість мало випромінювання на спектральних переходах атома індія з найменшою енергією верхнього енергетичного рівня, що може бути зумовлено рекомбінаційним механізмом заселення останніх на задньому фронті імпульсу розрядного струму.

З продуктів деструкції халькопіриту – CuSbSe_2 в плазмі наносекундного розряду найбільш інтенсивними були спектральні лінії атома міді і сурми (рис.1.25). Спочатку реєструвалось випромінювання атомарних іонів азоту (перший максимум на осцилограмі при $t = 35$ нс). Характерним для плазми, яка досліджувалась, була поява випромінювання з більш високорозміщених енергетичних рівнів атомів і іонів в початковий період запалювання перенапруженого наносекундного розряду. Інтенсивне випромінювання атомів, які були складовими халькопірита, запізнювалось відносно випромінювання атомарних іонів азота близько на 10 нс. Максимум інтенсивності спектральної лінії 521,8 нм CuI досягався в момент часу $t = 62$ нс, а для іншої спектральної лінії атома міді - 510,6 нм - в момент часу $t = 69$ нс. Досягнення максимуму випромінювання для інтенсивності переходу з розміщеного нижче енергетичного рівня атома міді, яке відповідало спектральній лінії з довжиною хвилі $\lambda = 510,6$ нм, запізнювалось близько на 7 нс. Повна тривалість випромінювання плазми досягала сотень наносекунд.

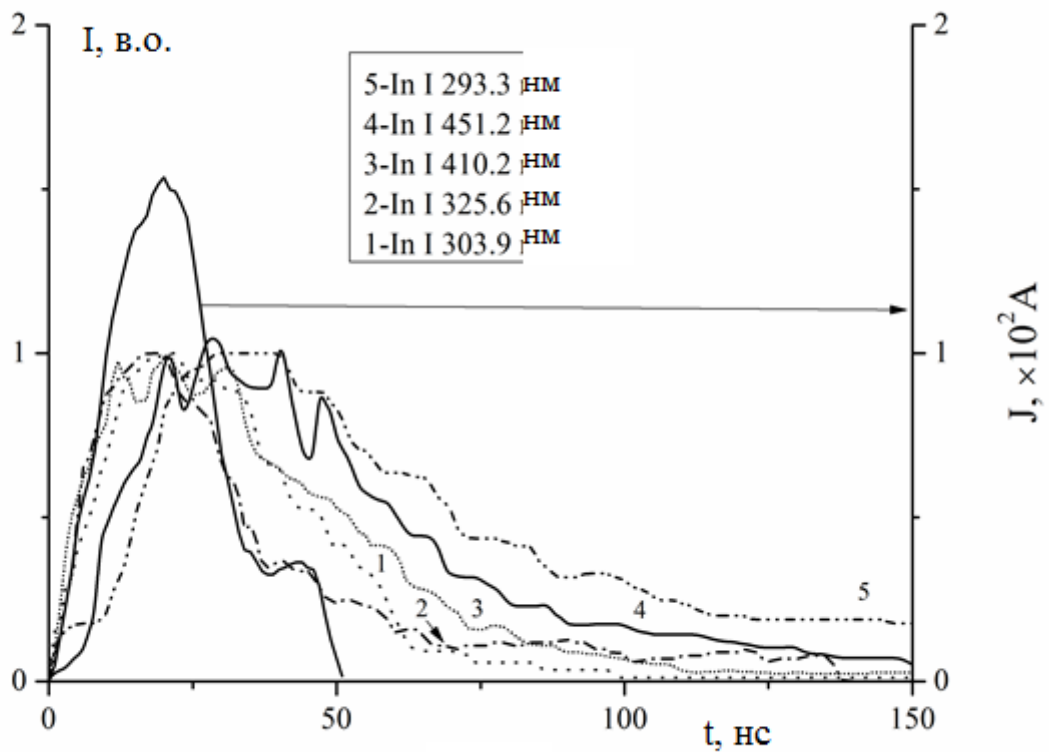


Рис.1.24 - Осцилограми розрядного струму і випромінювання на переходах атома індію з плазми на основі сполуки CuInSe_2 ($d = 3$ мм) [71].

Максимуми інтенсивності випромінювання для спектральних ліній атома сурми досягались в момент часу $t = 62$ нс (спектральна лінія - 252,9 нм) і при $t = 73$ нс (спектральна лінія з довжиною хвилі $\lambda = 287,8$ нм). Найбільш інтенсивне випромінювання спектральних ліній продуктів ерозії матеріалу електродів проявлялось в діапазоні часу $t \leq 150$ нс, коли електрична потужність наносекундного розряду була максимальною.

На основі рис.1.24 можливо допустити, що деякий внесок в розпорощення електродів з халькопірита вносить іонне бомбардування робочої поверхні електродів атомарними іонами азота. Оскільки до початку появи випромінювання продуктів ерозії електродів відбувається значне збільшення заселеності верхнього енергетичного рівня іона азота, який розпадається з випромінюванням спектральної лінії с $\lambda = 500,5$ нм.

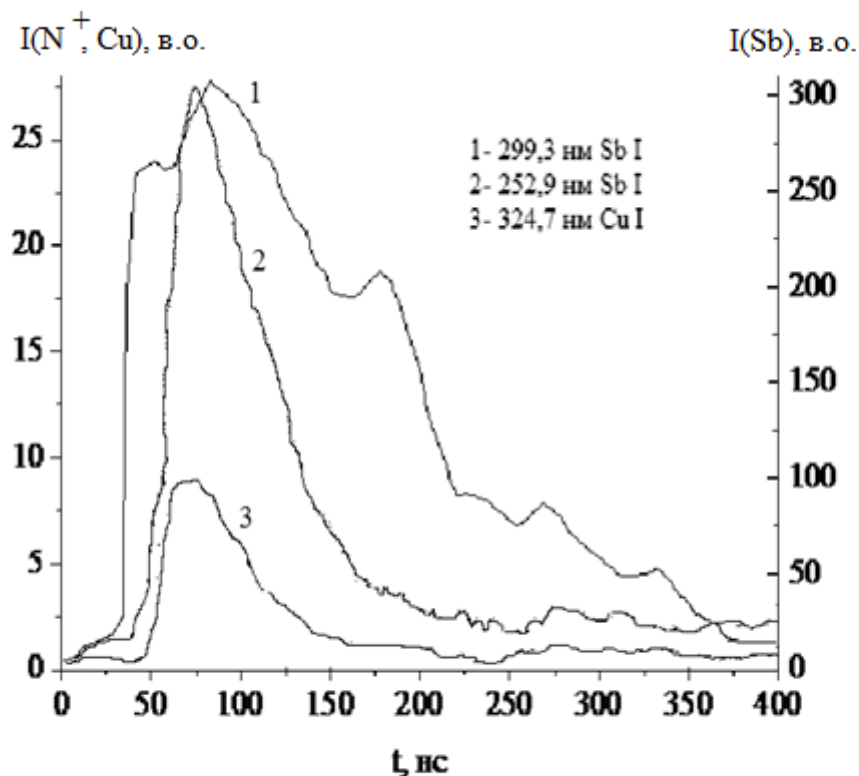


Рис.1.25 - Осцилограми випромінювання на переходах атомарного іона азота, атомів сурми і міді з плазми перенапруженого наносекундного розряду між електродами на основі сполуки - CuSbSe_2 ($d = 2$ мм) [71].

З дослідження динаміки випромінювання плазми перенапруженого наносекундного розряду впливає специфіка його запалювання і горіння, яка зумовлена розпиленням матеріалу електродів при бомбардуванні їх іонами азоту, переважним утворенням атомів міді і сурми в високоенергетичних рівнях в початковий проміжок горіння розряду. Це може бути зумовлено рекомбінаційною природою їх утворення і перерозподілом цих збуджених атомів по розрядному проміжку в результаті дифузії і в результаті дії на заряджені частинки напруженості електричного поля.

Усереднена за часом електронна температура в плазмі перенапруженого наносекундного розряду визначалась за виразом (1.1) з використанням відносних інтенсивностей спектральних ліній атома міді і констант, приведених в працях [74,75]. Залежності заселеності збуджених атомів міді і індія від

енергії їх верхнього енергетичного рівня представлена на рис.1.26. З рис.1.26 випливає, що середня за часом температура електронів в плазмі складає близько 0,6 еВ.

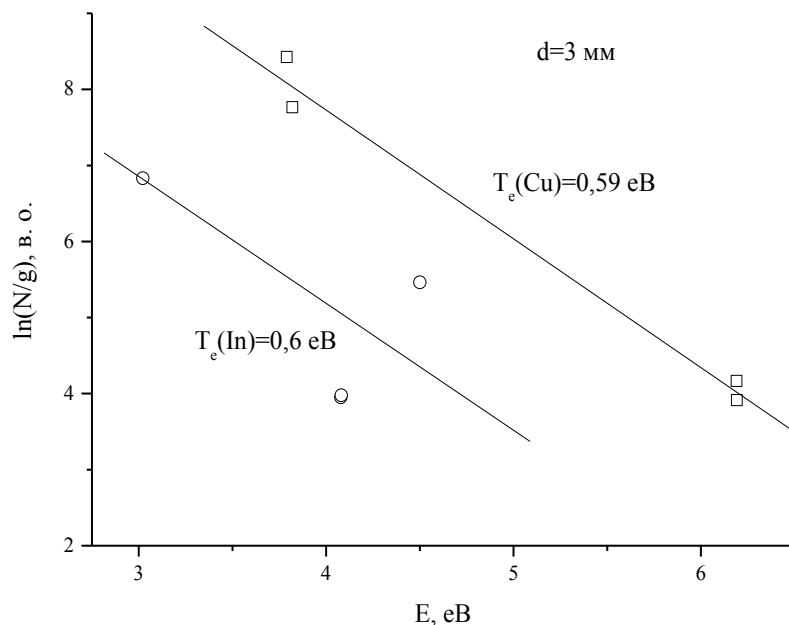


Рис.1.26 - Розподіл заселеності збуджених станів атомів міді і індія в наносекундному розряді між електродами на основі сполуки (CuInSe₂) при межелектродній віддалі $d = 3$ мм.

На основі осцилограм інтенсивності окремих спектральних ліній, були розраховані залежності заселеності збуджених станів атома індія (з спільним верхнім енергетичним рівнем $6s^2S_{1/2}$, $E_B=3.022$ eV (спектральні лінії 410,2 і 451,1 нм) і $7s^2S_{1/2}$, $E_B=4,50$ eV (293,3 нм) від часу. Одержання часової залежності температури електронів здійснювалось шляхом аналізу розподілу за енергіями для заселеностей збуджених станів атома індія у визначені моменти часу. Максимальна величина електронної температури досягала на передньому фронті імпульсу струму – $T_e = 1,6$ eV (рис.1.27). Одержана форма залежності температури електронів від часу і величина максимальної T_e в досліджуваному наносекундному розряді якісно корелюється з відповідною залежністю $T_e(t)$, для розряду з передіонізацією пучком втікаючих електронів в

азоті атмосферного тиску, яка визначалась за співвідношенням інтенсивностей смуг молекули азота 394,3 нм і молекулярного іона азота 391,4 нм [76].

Концентрація електронів визначалась за формулою (1.2). Електронна концентрація (визначена за заселеностями збуджених рівнів атома міді) в плазмі досліджуваного розряду (при віддалі 3 мм між електродами) складає біля $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

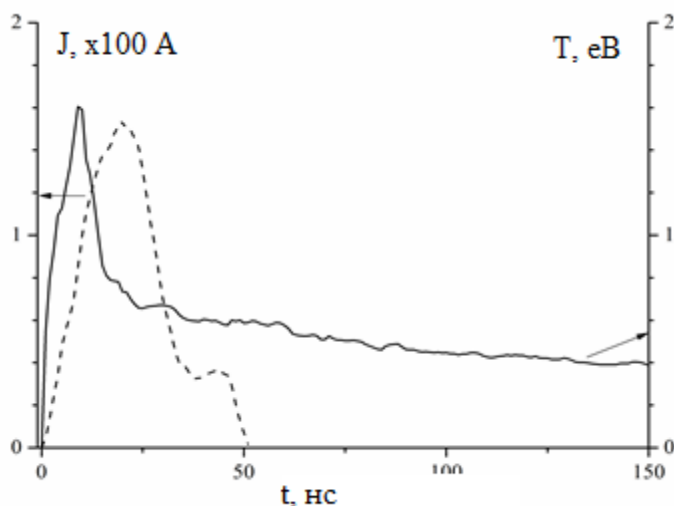


Рис.1.27 - Залежність температури електронів в плазмі на основі халькопіриту (CuInSe_2) від часу і осцилограма струму перенапруженого наносекундного розряду при міжелектродній віддалі $d = 2$ мм.

Для більш детального аналізу процесів в плазмі наносекундного розряду були визначені залежності температури електронів за інтенсивностями випромінювання спектральних ліній продуктів ерозії і азоту. На рис.1.28 приведені залежності від часу заселеностей збуджених енергетичних рівнів атома міді і атомарного іона азоту для розряду між електродами із сполуки CuSbSe_2 . Максимуми заселеності для нижніх ($E=20,94$ еВ) і верхніх ($E=23,15$ еВ) збуджених станів атомарного іона азоту проявлялись в моменти часу $t = 50$ и 85 нс. Максимуми заселеності атомарних складових продуктів ерозії електродів потрапляли в цей же часовий проміжок. Для іонів азоту характерним була наявність інверсії заселеностей до моменту часу $t = 40$ нс і значне зменшення заселеності верхнього енергетичного рівня після моменту часу $t = 350$ нс. Заселеності збуджених станів атомів міді і сурми після моменту часу $t =$

150 нс практично не змінювались. Для високорозміщених енергетичних рівнів атомарного іона азоту спостерігалась характерна ступінчата залежність заселеності у відповідності з зміною величини електричної потужності розряду в межах часових інтервалів $\Delta t = 50-200$ нс, $200-350$ нс і $\Delta t > 350$ нс. Тому для ефективного розпорошення електродів з халькопіриту атомарними іонами азота для різних прикладних застосувань і синтезу відповідних наноструктур у вигляді тонких плівок, імпульсна потужність наносекундного розряду повинна переважати 2 МВт.

Аналіз часової залежності температури електронів по випромінюванню продуктів ерозії електродів показав, що після запалювання розряду в моменти часу $t > 50$ нс зміна T_e є дуже повільною (рис.1.29). В діапазоні часу $\Delta t > 60-400$ нс, у відповідності з даними по міді і сурмі, температура електронів знаходилась в діапазонах (0,56-0,78) еВ і (0,21-0,48) еВ, відповідно. Максимум електронної температури приходить на часовий інтервал 45-50 нс і досягає 1-1,1 еВ.

Таким чином, основний енергетичний внесок в компоненти, що розвалюються, відбувається після запалювання перенапруженого наносекундного розряду. В подальшому спостерігається підігрів розпиленних компонентів електродів, що добре видно на прикладі сурми. Електронна температура перестає збільшуватись після моменту часу $t = 200$ нс, в той же час як за даними по міді, величина T_e майже стала уже після моменту часу $t = 60$ нс. Цей ефект може бути зумовлений різною швидкістю дифузії розпорошених компонентів електродів в міжелектродний проміжок, внаслідок того, що атомна маса сурми в два рази більша, ніж міді. Що ж відноситься до азоту, то відповідна температура (рис.1.29) більш коректно відображає процеси запалювання і горіння перенапруженого наносекундного розряду.

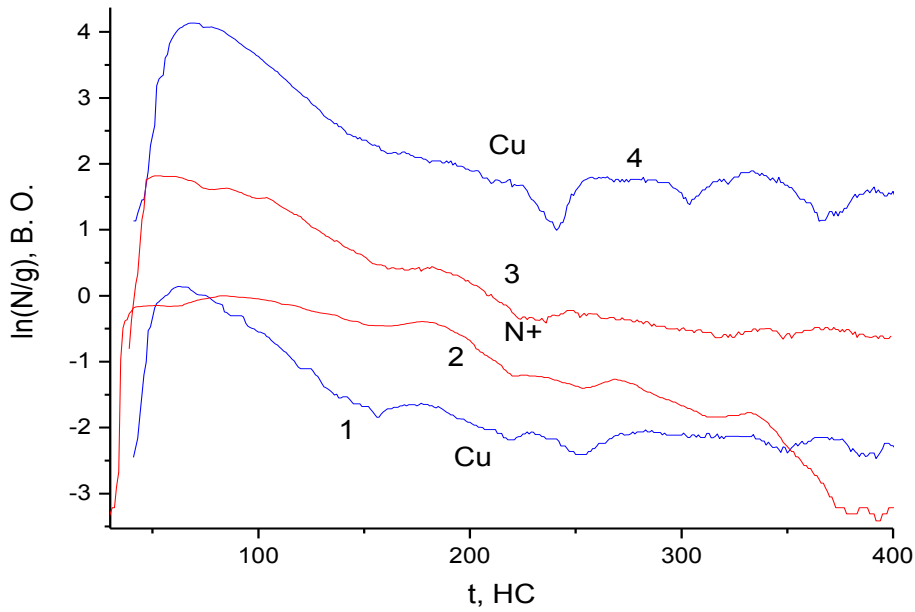


Рис.1.28 - Логарифмічна залежність заселеності збуджених станів атома міді (1,4) і атомарних іонів азота (2,3) від часу: атом міді 1- $4p^2P_{3/2}$ $E=3,82$ eВ; 4- $4d^2D_{5/2}$ $E=6,192$ eВ; атомарний іон азота 2- нижній енергетичний рівень і 3 – верхній енергетичний рівень [71].

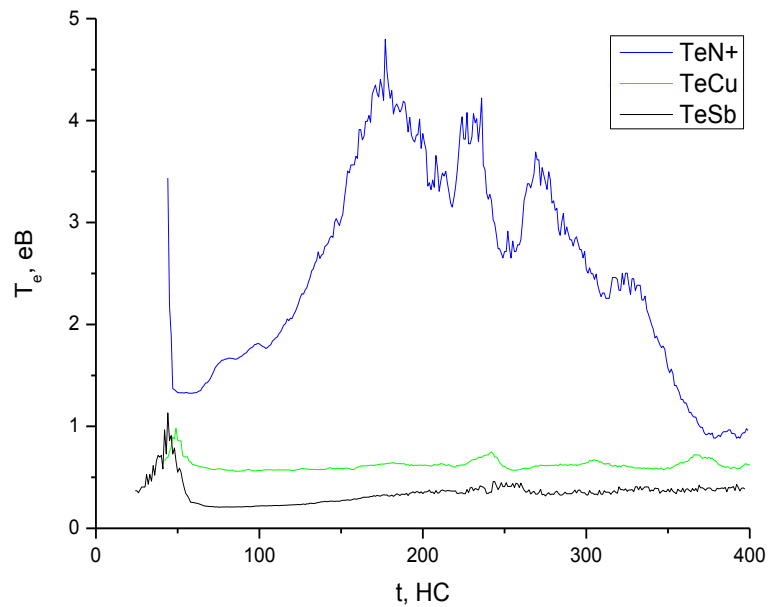


Рис.1.29 - Залежності електронної температури від часу, які визначались за осцилограмами випромінювання різних продуктів ерозії електродів на основі сполуки $CuSbSe_2$, а також атомарних іонів азота [71].

Після запалювання розряду і до моменту часу $t = 45$ нс електронна температура, по даним для азоту, може досягати десятків електронвольтів.

Після цього уже при $t = 50$ нс величина електронної температури зменшується до 1,33 еВ. При великому енергетичному внеску в плазму відбувається розігрівання плазми до моменту часу $t = 175$ нс, коли електронна температура досягає 4,8 еВ. Після цього, разом із зменшенням енергетичного внеску, спостерігається зменшення електронної температури до $T_e = 0,93$ еВ після моменту часу $t = 380$ нс.

Після зменшення енергетичного внеску в плазму відбуваються процеси релаксації. При цьому, час тричастинкової рекомбінації може бути визначений за випромінювальним розпадом високорозміщених енергетичних рівнів. Оцінки часів рекомбінації шляхом спостереження за випромінюванням починаючи з моменту часу $t \geq 350$ нс показали, що: $t_r(\text{Cu}^+) = 57$ нс; $t_r(\text{Sb}^+) = 72$ нс; $t_r(\text{N}^{2+}) = 23$ нс. Знаючи температуру електронів в цьому часовому інтервалі, оцінка концентрації електронів, згідно даним по міді та сурмі, дає величину 10^{16} см^{-3} . Якщо ж оцінки концентрації електронів провести по азоту, то одержимо меншу величину - 10^{15} см^{-3} .

Якщо визначити з розподілу заселеності збуджених станів атомів і іонів співвідношення концентрацій атомів різних компонентів плазми в основному стані в момент часу $t = 380$ нс і зробивши прив'язку до відомої концентрації азота в повітрі, оцінка величини концентрацій розпорощених компонентів складає величину порядку 10^{23} см^{-3} . При цьому, можна відмітити, що при врахуванні неоднорідності електронних температур міді і сурми, концентрації цих розпорощених компонент співпадають і відповідають таким чином їх стехіометричному співвідношенню в електродах.

1.6. Числове моделювання параметрів плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі з малими домішками парів міді

Моделювання параметрів плазми проводилось для наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску між мідними електродами. Пари міді вносились в плазму за рахунок ерозії електродів. Як і в праці [77], де досліджувалась плазма повітря атмосферного тиску з малими домішками парів мідного електроду і де парціальний тиск парів міді оцінювався на рівні 50-150 Па, для наших оцінок було вибрано парціальний тиск парів міді на рівні 100 Па. В умовах даних експериментів максимальна величина параметра E/P досягала близько $530 \text{ В см}^{-1}\text{торр}^{-1}$, що значно менше критичної величини E/P для генерації пучка втікаючих електронів в азоті атмосферного тиску згідно з розрахункам, наведеним в праці ($4000 \text{ В см}^{-1}\text{торр}^{-1}$) [78]. Тому для моделювання параметрів плазми повітря атмосферного тиску з малими домішками парів міді була вибрана стандартна програма розв'язку кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ) [79]. На відміну від подібних програм типу BOLCING, BOLCING⁺, які дозволяють проводити моделювання лише для трьох хімічних елементів, дана програма дозволяє моделювати суміші з п'яти різних складових. Це дозволяє більш повно враховувати вплив на параметри плазми повітря його реального складу.

На основі розрахованих ФРЕЕ визначались середня енергія і рухливість електронів, питомі втрати потужності розряду на різні електронні процеси і константи швидкостей пружного і непружного розсіювання електронів на атомах міді, аргону і молекулах вуглекислого газу, кисню та азоту, співвідношення між якими в повітрі атмосферного тиску складало 0.8:7.0984:0.266:159.197:593.438 в залежності від величини приведенного електричного поля (відношення напруженості електричного поля E до повної концентрації парів міді та газів, що входять до складу атмосфери N). Діапазон зміни параметра $E/N=1-1300 \text{ Тд}$. Він включав величини параметра E/N , які реалізовувались в експерименті. Набір перерізів електронних процесів, що

враховані при моделювання та основні вирази для розрахунків параметрів плазми наведено в описі програми [79].

Середня енергія електронів у розряді майже лінійно збільшується від 0.15 до 29.1 еВ при зростанні параметра E/N від 1 до 1300 Тд. Для діапазону приведеної напруженості електричного поля (615-820) Тд, при якому проводились експериментальні дослідження електричних та оптичних характеристик розряду, середня енергія електронів змінювалась в межах 12.5 - 16.0 еВ. Температура електронів збільшувалась в діапазоні (145000-185600) К при зміні параметра E/N від 615 Тд до 820 Тд. Добуток рухливості електронів на повну концентрацію атомів і молекул газової суміші, як впливає з результатів числового моделювання, змінюється в діапазоні $0.7458 \times 10^{24} \cdot N$ - $0.6893 \times 10^{24} \cdot N$ (1/м/В/с) при зміні параметра E/N в діапазоні (615-820) Тд, що приводить до змін величин швидкості дрейфу електронів в діапазоні 4.58×10^5 м/с і 5.65×10^5 м/с, відповідно, для напруженості електричного поля на плазмі $(15.0-20.0) \times 10^6$ В/м. Значення концентрації електронів, при цьому, знаходиться в межах $(10.4-8.5) \times 10^{21}$ м⁻³ при густині струму 765×10^6 А/м² на поверхні електроду (0.196×10^{-6} м²). Розрахункова густини електронів добре корелюється з експериментально визначеною максимальною величиною густини електронів у дуговому розряді між різними композитними електродами ($N_e = 10^{22}$ м⁻³) [80,81].

На рис.1.30 представлено залежності середньої енергії електронів і рухливості електронів в залежності від величини приведеної напруженості електричного поля при концентрації парів міді – 30 Па в суміші з повітрям (при $p = 1$ Атм). Середня енергія електронів розряду найбільш сильно залежить від параметра E/N в діапазоні 1-200 Тд, при цьому вона лінійно зростає від 0.15 до 8.77 еВ. В діапазоні параметра $E/N = 400-1300$ Тд середня енергія електронів також збільшується від 8.77 до 29.26 еВ, але з меншою швидкістю. Для діапазону приведеної напруженості електричного поля 615 Тд - 820 Тд при якому проводилися наші експериментальні дослідження електричних і

оптичних характеристик розряду (амплітуда напруги находилась в межах 15-20 кВ) середня енергія електронів змінювалась в діапазоні 12.6-16.5 еВ.

Добуток рухливості електронів на повну концентрацію компонентів суміші парів міді та повітря ($N=2.44 \times 10^{25} \text{ м}^3$), як впливає з даних числового моделювання (рис.1.30), змінюється в діапазоні $1.1130 \times 10^{24} \cdot N - 1.031 \times 10^{24} \cdot N$ (1/м/В/с) при зміні величини відношення E/N в діапазоні (615-820) Тд, що дає значення швидкості дрейфу електронів $6.8 \times 10^4 \text{ м/с}$ і $8.4 \times 10^4 \text{ м/с}$, відповідно, для напруженості електричного поля 15.0×10^6 і $20.0 \times 10^6 \text{ В/м}$. Концентрації електронів для приведеної напруженості електричного поля (615-820) Тд мали величину в діапазоні $(70.3-56.9) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ при густині струму $765 \times 10^6 \text{ А/м}^2$ на поверхні мідних електродів ($0.196 \times 10^6 \text{ м}^2$).

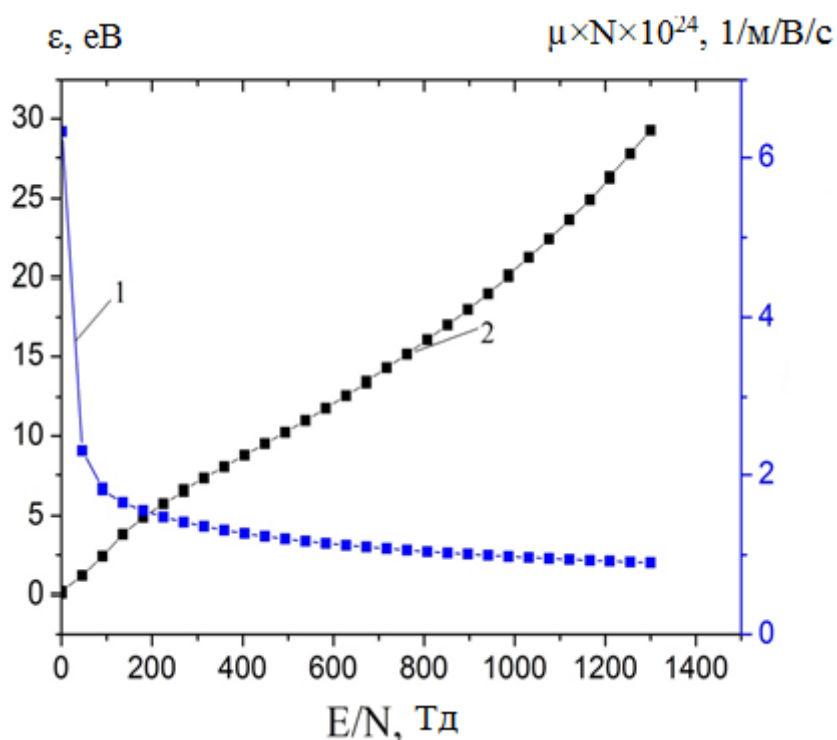


Рис.1.30 - Залежність добутку рухливості електронів на повну концентрацію компонентів суміші парів міді і повітря (крива 1) і їх середньої енергії (крива 2) від величини приведеної напруженості електричного поля [82].

Максимальні питомі втрати потужності розряду на непружні електронні процеси в розряді на суміші парів міді і повітря (рис.1.31) спостерігались для молекули азоту і досягали 32.7 % для збудження суми синглетних станів

молекули азоту при приведеній напруженості електричного поля 820 Тд (крива 2, рис.1.31).

Для атома міді питомі втрати потужності розряду досягали максимальної величини 2.9 % для збудження його резонансного стану $^2P_{3/2, 1/2}$ при $E/N=135$ Тд. Для приведеній напруженості електричного поля 615 Тд вони складають 1%, а для приведеній напруженості електричного поля 820 Тд вони зменшуються до 0.8 %. При збільшенні параметра E/N до 1300 Тд питомі втрати потужності розряду в розряді досягають максимуму 40.2% для процесу іонізації молекули азоту електронами. Швидкість збільшення і спаду питомих втрат потужності розряду на процеси збудження електронних станів та іонізацію, а також їх величина зумовлені характером залежності ефективних перерізів непружних процесів зіткнень електронів з компонентами газової суміші від енергії електронів, їх абсолютних величин, залежністю ФРЕЕ від величини приведеній напруженості електричного поля та значень порогової енергії відповідного електронного процесу.

На рис.1.32 представлені результати числового розрахунку залежності констант швидкості зіткнень електронів з атомами міді від параметра E / N в розряді на суміші парів міді з повітрям (співвідношення парціальних тисків парів міді і повітря 100 Па : 101 кПа). Константи швидкості характеризуються великими значеннями $k \approx (10^{-12}-10^{-17}) \text{ м}^3/\text{с}$, що зумовлено великими ефективними перерізами відповідних процесів. В діапазоні приведеній напруженості електричного поля (615-820) Тд константи швидкості збудження $^2P_{3/2, 1/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, - станів атома міді та його іонізації знаходяться в межах $(7.4-8.6) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, $(0.29-0.28) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, $(0.23-0.22) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, $(0.20-0.23) \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$ і $(0.34-0.46) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, відповідно.

Результати числового розрахунку залежності констант швидкостей зіткнень електронів з молекулами азоту в розряді на суміші повітря з парами міді приведені на рис.1.33. В діапазоні приведеній напруженості електричного поля (615-820) Тд константи швидкості збудження електронних станів молекул азоту знаходились в діапазоні $(5.5 \cdot 10^{-17} - 0.86 \cdot 10^{-14}) \text{ м}^3/\text{с}$ (для $E/N = 615$ Тд,

стани, що відповідають кривим 1-14, рис.12) і $(6.4 \cdot 10^{-17} - 1.5 \cdot 10^{-14}) \text{ м}^3/\text{с}$ (для $E/N = 820 \text{ Тд}$, стани, що відповідають кривим 1-14, рис.12). Максимальне значення $1.5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$ спостерігалось для збудження синглет-синглетних станів молекул азоту з енергією порогу 13 еВ для приведеної напруженості електричного поля 820 Тд.

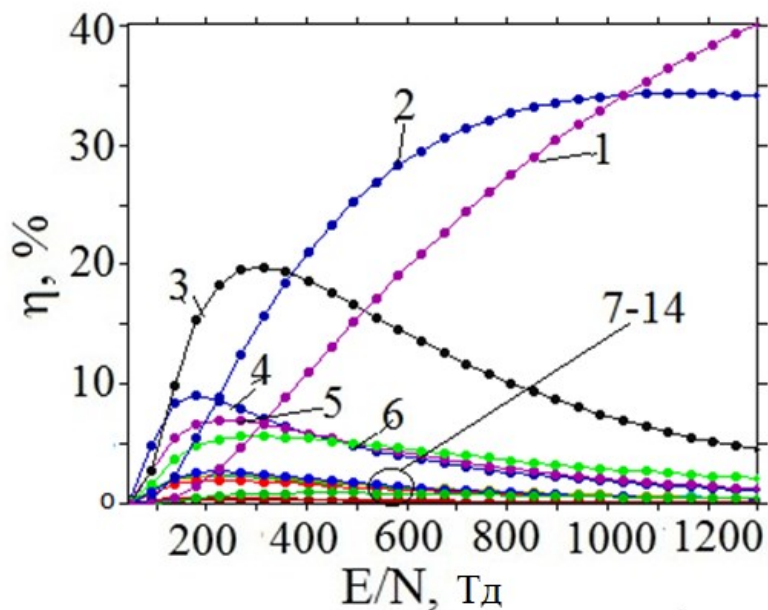


Рис.1.31 - Залежності питомих втрат потужності розряду на процеси зіткнень електронів з молекулами азоту від величини параметра E/N в плазмі на суміші «пари міді: повітря = 100 Па : 101 кПа» при загальному тиску повітря $p = 101.1 \text{ кПа}$: 1- іонізація молекул азоту електронами, збудження E^3 -рівня, 2- збудження суми синглетних станів молекул азоту, 3- збудження C^3 -стану, 4- збудження V^3 -стану, 5- збудження W^3 -стану, 6- збудження $A^3, \nu = 5-9$ -стану, 7-14 – збудження: $A^3, \nu=0-4, V^3, a''^1, a^1, w^1$ -станів.

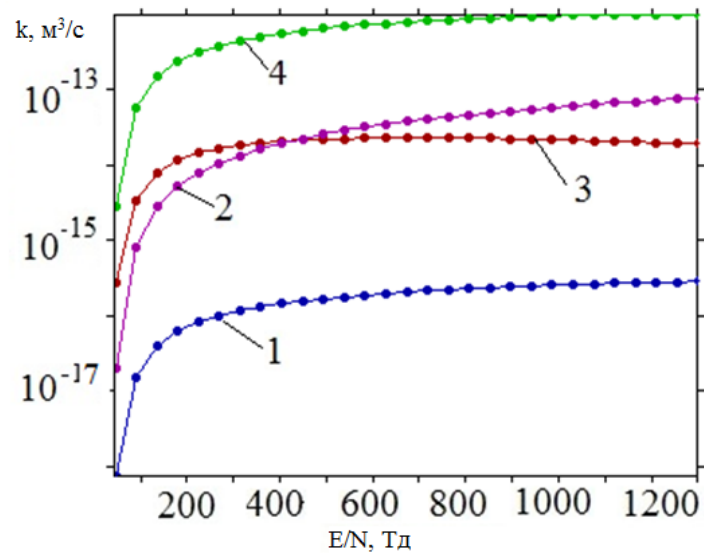


Рис.1.32 - Залежності констант швидкостей зіткнень електронів з атомами міді від параметра E/N в плазмі на суміші парів міді і повітря: 100 Па: 101 кПа при загальному тиску суміші $p = 101.1$ кПа: 1 - збудження $^4F_{7/2}$ стану атома міді ($E_{\text{пор.}}=5.10$ еВ), 2 - іонізація атома міді, 3 - збудження метастабільного стану атома міді ($^2D_{5/2}$), 4 - збудження резонансного стану атома міді ($^2P_{3/2}$).

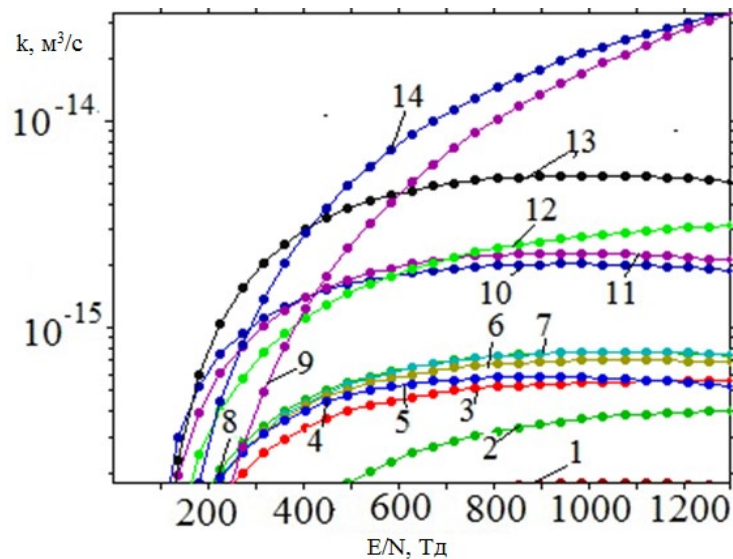


Рис.1.33 - Залежності констант швидкості зіткнень електронів з молекулами азоту від параметра E/N в розряді на суміші парів міді з повітрям: 1- збудження E^3 -стану, 2- збудження стану $A^3, v=0-4$, 3- збудження a''^1 -стану, 4- збудження a'^1 -стану, 5- збудження $A^3, v=5-9$ -стану, 6- збудження V^3 -стану, 7- збудження w^1 -стану, 8- збудження a^1 -стану, 9- іонізація молекул азоту електронами, 10- збудження V^3 -стану, 11- збудження W^3 -стану, 12- збудження a^1 -стану, 13- збудження C^3 -стану, 14- збудження суми синглетних станів молекули азоту.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1

Таким чином, встановлено, що перенапружений наносекундний розряд в повітрі між електродами з цинку і міді є селективним джерелом УФ-випромінювання в спектральних інтервалах 200-215 нм і 200-230 нм, відповідно; випромінювання плазми розряду між електродами з нержавіючої сталі заповнювало відносно широкий спектральний діапазон 200-300 нм; досягнуто максимальний імпульсний енергетичний внесок в плазму – 4 МВт, а енергія, що вносилась в розряд за один імпульс, досягала 0,1 Дж; найбільш імовірним механізмом збудження УФ-випромінювання атомів та іонів перехідних металів є екстонний механізм ерозії поверхні металевих електродів, збудження та іонізація атомів і іонів перехідних металів електронним ударом, а також утворення збуджених атомів та іонів металів в процесах електрон-іонної рекомбінації одно-двозарядних іонів металу з електронами.

Дослідження характеристик і параметрів плазми на основі халькопіритів показало: в міжелектродному промежку формується просторово однорідне плазмоутворення в формі близькій до кулеподібної; в спектрах випромінювання плазми переважає випромінювання атомів міді, індію і сурми, а плазма повітря представлена інтенсивною спектральною лінією 500.5 нм NII; амплітуда струму перенапруженого наносекундного розряду досягала 100 А, а максимальний енергетичний внесок складав 1 МВт в початковий період горіння розряду (0-150 нс); утворення збуджених станів продуктів розпорошення електродів відбувається в результаті процесів рекомбінації; середня температура електронів в активній фазі розряду складає $\sim 0,6$ еВ при концентрації електронів на рівні 2×10^{15} см⁻³; максимальна величина електронної температури, яка визначена за співвідношенням інтенсивностей спектральних ліній продуктів ерозії, приходить на передній фронт імпульсу струму і досягає 1,6 еВ, а в післясвіченні розряду (при $t > 50$ нс) вона зменшується до 0,4 еВ; оцінки концентрації електронів показали, що за даними продуктів ерозії вона досягає 10^{16} см⁻³; при розпорошенні халькопіритів в

перенапруженому наносекундному розряді концентрації розпорешених компонентів відповідають їх стехіометричному співвідношенню в електродах, що може бути використано для синтезу наноструктур халькопіриту і напилення тонких плівок для використання в сонячних батареях.

Оцінки параметрів плазми на основі числового розв'язку рівняння Больцмана для ФРЕЕ показали, що при тиску повітря – 1 Атм і парціальних тисків парів міді в діапазоні (30-100) Па для діапазону приведеної напруженості електричного поля (615-820) Тд, при якому проводились експерименти, середня енергія електронів змінюється в діапазоні 12,5-16,0 еВ, а величина концентрації електронів знаходиться в межах $(8,5-10,4) \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$; константи швидкості збудження $^2P_{3/2, 1/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, - станів атома міді та їх прямої іонізації електронним ударом знаходяться в діапазонах $(7,4 - 8,6) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, $(0,29-0,28) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, $(0,23-0,22) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, $(0,20-0,23) \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$ і $(0,34-0,46) \times 10^{-13} \text{ м}^3/\text{с}$, відповідно; при $E/N=820$ Тд максимальна константа швидкості збудження для молекули азоту була для суми синглет-синглетних станів – $1,5 \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$; питомі втрати потужності розряду на непружні процеси зіткнень електронів з компонентами суміші були максимальними для молекули азоту – 32,7 % для збудження суми синглетних станів молекули азоту при $E/N=820$ Тд; синтезовано тонкі плівки на основі наноструктур міді і оксидів міді з розмірами 2-20 нм.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУР ОКСИДУ МІДІ, ЦИНКУ І ЗАЛІЗА, СИНТЕЗОВАНИХ З ПЛАЗМИ ПЕРЕНАПРУЖЕНОГО НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ В ПОВІТРІ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ

Розвиток наносекундної і субнаносекундної сильнотримої електроніки та відповідної техніки призвів до широких застосувань цих пристроїв в різних галузях фізики і техніки [82-85]. Дослідження потужних наносекундних розрядів між металевими електродами в повітрі показали, що на їх основі можуть бути розроблені селективні «точкові» лампи на парах металів (див розділ 1)]. Практичний інтерес являє і пошук нових застосувань для подібних розрядів в сильно перенапружених проміжках і для синтезу нових матеріалів або вже відомих матеріалів, які можуть проявляти нові властивості [86].

При наносекундному розряді в повітрі у коротких розрядних проміжках (0,5-2 мм) спостерігається утворення ектонів, яке супроводжується мікробухами природних неоднорідностей на поверхні металевих чи напівпровідникових електродів та викидом парів матеріалу електродів в газове середовище. При використанні повітря або чистого кисню в такій плазмі можливе утворення оксидів металів і синтез на їх основі відповідних наноструктур. Наноструктури оксидів металів на даний час одержують різними фізичними методами з газової фази при тепловому, лазерному і магнетронному распиленні. Лазерні методи синтезу наноструктур є коштовними, вимагають застосування кваліфікованого персоналу і характеризуються низьким виходом кінцевого продукту, а інші газорозрядні методики вимагають застосування вартісного вакуумного обладнання.

Перспективним способом синтезу наноструктур металів і їх оксидів є і імпульсний наносекундний розряд в дистильованій воді або етиловому спирті між металевими електродами, але в цьому випадку одержується спочатку колоїдний розчин з наноструктур, а не тонка плівка на діелектричній підкладці [87,88].

В праці [89] розглянута теоретична модель синтезу наноструктур в лазерній і газорозрядній плазмі повітря атмосферного тиску, яка передбачила формування наноструктур з радіусами в межах 2-10 нм при енергетичному внеску в стримерний розряд на рівні (0,1-0,25) Дж. В праці [90] повідомлялось про синтез наноструктур молібдену і титану в наносекундному розряді атмосферного тиску, що запалювався в розрядному проміжку $d=(0,001-0,002)$ м при застосуванні додатних імпульсів амплітудою (7-13) кВ, тривалістю 40 нс і частотою слідування імпульсів струму $f = 30$ кГц. Дані про дослідження умов синтезу наноструктур на основі перехідних металів (Cu, Zn та Fe) в перенапруженому наносекундному розряді у повітрі атмосферного тиску у відомій нам літературі відсутні, тому актуальною є задача дослідження умов синтезу і основних характеристик таких наноструктур в повітрі атмосферного тиску, яке можливе без застосування коштовного лазерного та вакуумного обладнання.

В розділі приведено короткий стан синтезу наноструктур оксидів перехідних металів, методику і техніку дослідження наноструктур, а також результати дослідження характеристик тонких наноструктурованих плівок, синтезованих з продуктів розпилення металевих електродів та складових плазми повітря наносекундного розряду. Процес синтезу наноструктур супроводжувався інтенсивним опроміненням підкладки плазмою наносекундного розряду в спектральному інтервалі 200-300 нм, що важливо для покращення їх електричних характеристик [91]. Оптичні характеристики відповідних перенапружених розрядів наносекундної тривалості наведено в розділі 1. Основні результати дослідження характеристик тонких наноструктурованих плівок оксидів перехідних металів наведено в наших працях [92-97].

2.1. Стан дослідження синтезу наноструктур оксидів перехідних металів з використанням нових газорозрядних методик

Наноструктури на основі металів і їх оксидів все ширше використовуються в металургії, мікроелектроніці, виробництві каталізаторів та змащуючих матеріалів, тому актуальним є розроблення високоефективних методів їх синтезу в макроскопічних кількостях. Але це вимагає ретельного дослідження впливу методів та умов одержання наночастинок та їх фізико-хімічних і структурних властивостей.

На даний час найбільш широко проводяться дослідження утворення наноструктур благородних металів (золото, срібло) та оксидів інших металів в лазерних факелах, які формуються в середовищі дистильованої води або етилового спирту на поверхні відповідного металу [93-100].

Абляція металу, що знаходиться в рідині, під дією потужного лазерного випромінювання призводить до розпорошення металу в навколишнє середовище. При великих коефіцієнтах поглинання світла товщина шару, що видаляється з поверхні мішені, складає одиниці або десятки нанометрів. Видалений матеріал формується в кластери нанометрових розмірів – наночастинок. При цьому тиск пари рідини в лазерному факелі досягає сотень атмосфер, що впливає на розподіл часток за розмірами. При лазерній абляції мішені в рідині порівняно з абляцією у вакуумі легко вирішується задача збору наночастинок, оскільки останні залишаються в об'ємі рідини, утворюючи колоїдний розчин. Після випаровування останнього одержують наноструктури у вигляді дрібнодисперсних порошків.

Ретельне і повне дослідження умов синтезу наноструктур металів при лазерній абляції твердих тіл в рідинах виявило наступне [99]. Морфологія та функція розподілу наночастинок за розмірами при цьому встановлюються в ході двох стадій процесу лазерної абляції. Першою стадією є власне абляція твердотільної мішені, яка знаходиться в рідині. Розміри синтезованих наночастинок не залежить від тривалості імпульсів лазерного випромінювання

(в діапазоні від 100 фс до 100 нс) і визначаються переважно теплопровідністю твердого тіла і густиною енергії випромінювання. Подальша зміна функції розподілу абльованих наночастинок відбувається на другій стадії, яка представлена процесом взаємодії наночастинок з лазерним пучком. На цій стадії можливою є фрагментація наночастинок на менші за розмірами наночастишки внаслідок їх плавлення в лазерному пучку і розвитку гідродинамічних нестійкостей на границі розділу «розплав-пара рідини». Температура наночастинок та імовірність її фрагментації залежить від пікової потужності лазерного випромінювання. Температура наночастинок також залежить від величини відстройкі частоти лазерного випромінювання від плазмонного резонансу наночастинок. Тому для заданого рівня пікової потужності лазерного випромінювання існують наночастишки деякого максимального розміру, поглинання якими випромінювання вже є недостатнім для їх плавлення або фрагментації.

Хімічний склад наночастинок, які утворились в процесі лазерної абляції у рідині, залежить від роду рідини внаслідок хімічних реакцій між продуктами деструкції рідини і продуктами абляції твердотільної мішені. З цього випливає, що лазерна абляція твердих тіл в рідинах характеризується досить широким числом параметрів, які дозволяють синтезувати наночастишки різних матеріалів з наперед заданими характеристиками.

Перевагою синтезу наночастинок при лазерній абляції у рідинах порівняно з відомими хімічними способами є відсутність поверхнево-активних речовин та інших іонів, які завжди присутні при хімічному синтезі наноструктур. Це відкриває перспективи застосування наночастинок як каталізаторів і сенсорів, де відсутність сторонніх з'єднань на поверхні наночастинок є необхідною умовою функціонування цих пристроїв.

Основним недоліком лазерного синтезу наноструктур в рідинах є необхідність використовувати коштовні лазерні установки, хоча вихід наночастинок при цьому є невеликим (синтезованих наночастинок достатньо, як правило, лише на дослідження їх властивостей і характеристик).

В останні роки проводяться також інтенсивні дослідження характеристик і параметрів об'ємних наносекундних розрядів між металевими електродами в повітрі атмосферного тиску, які формуються шляхом попередньої іонізації міжелектродного проміжку пучком електронів, що втікають, та супутнім ренгенівським випромінюванням [101-105]. В таких розрядах відбувається ерозія металевих електродів, пари металу вступають в хімічні реакції з плазмою повітря, що може приводити до утворення наночастинок оксидів металу. Проте на даний час основна увага приділяється дослідженню схем запалювання розрядів та їх характеристик.

Досить простими при використанні і такими, що дозволяють проводити синтез наноструктур в макроскопічній кількості на сьогодні є способи синтезу в імпульсних чи дугових розрядах всередині рідини та в імпульсних і тліючих розрядах атмосферного тиску в повітрі над поверхнею електроліту. Розглянемо ці способи більш детально.

В праці [106] наведено стан дослідження і властивості наночастинок, синтезованих за допомогою імпульсного розряду у воді.

Електророзрядна обробка води (рис.2.1) відбувалась в діелектричній розрядній камері. На електроди подавалась імпульсна напруга амплітудою 35 кВ і частотою 10-1000 Гц з генератора 2, які ініціювали іскрові розряди з амплітудою струму ~ 150 А тривалістю 10 мкс.

Імпульсний розряд у воді супроводжує ерозія електродів, в результаті якої частина металу електродів переходить в рідкий і газоподібний стан, тому розряд відбувається в парі води і металу електродів та продуктах їх дисоціації, іонізації і супроводжується окисно-відновними реакціями. Пари і частинки розплаву охолоджуються з утворенням зародків критичного розміру, які в дальнішому стабілізуються з утворенням наночастинок.

Форма і розміри синтезованих частинок залежали від параметрів імпульсу струму, температури і витрат води. Тривалий режим роботи установки забезпечула система керування пристроями подачі електродного матеріалу, яка автоматично підтримує необхідну віддаль між електродами при зміні

провідності води, яка піддається обробці, і при збільшенні міжелектродної віддалі, яка спричинена ерозією електродів.

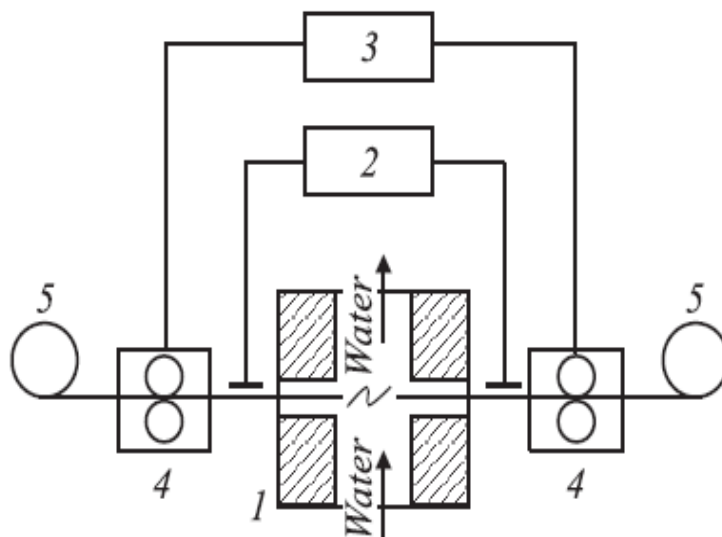


Рис.2.1 - Блок-схема пристрою для синтезу наноструктур: 1 – розрядна камера, 2 – генератор електричних імпульсів, 3 – система контролю і керування, 4 – пристрій подачі електродів, 5 – матеріал для електродів [106].

Досліджено водні дисперсії наночастинок на основі срібла, міді і заліза. Масові концентрації наночастинок у водних дисперсіях наведено в таблиці 2.1.

Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з одночасним елементним аналізом зразка «1» (табл.2.1) показало, що агломерати наночастинок різняться формою і складаються переважно з металевого срібла. В зразках «2-5» наночастинок виявлено агломерати наночастинок міді та заліза різної форми (методи: оптична спектроскопія та рентгеноструктурний аналіз).

Таблиця 2.1 Характеристики колоїдних розчинів на основі наночастинок, синтезованих з використання підводного імпульсного розряду [96].

№ зразка	Метал електродів	Концентрація наночастинок, мг/л
1	Срібло	35.3
2	Мідь	36.7
3	«	50-60
4	Залізо	13.1
5	«	50-60

Спектр поглинання водяної дисперсії срібла (зразок 1) в УФ та видимій областях (рис.2.2) мав характерний пік в області 380-440 нм, який співпадав з піком поглинання наночастинок срібла і плеч в областях $\Delta\lambda=230-250$ нм і 520-560 нм. Аналогічний вигляд цього спектру одержано і для наночастинок срібла, синтезованих в лазерній плазмі. Співставлення рис.2.2 з УФ спектрами поглинання, розрахованими для кластерної моделі **Ag₁₂-3O**, яка включала катіонну вакансію на поверхні **Ag(111)**, показало, що плече при 230-250 нм і широкий пік при 520-560 нм можливо віднести з піками 515 нм і 565 нм в розрахунковому спектрі для кластерів, що моделюють оксидну поверхню срібла.

На рис.2.3 наведено спектр пропускання наночастинок в інфрачервоному діапазоні довжин хвиль, приготовлених випаровуванням води з водної дисперсії на основі продуктів розряду між мідними електродами (зразок «3»). Співставлення цього спектру з базою даних **Zair** показало, що широка смуга на частоті 500-600 cm^{-1} присутня і в зразку, який досліджувався. В діапазоні частот 1400-1700 cm^{-1} спостерігався ряд піків, які можуть відповідати плечам при 1400 cm^{-1} і 1650 cm^{-1} в спектрі **CuO**, а також деформаційним коливанням в молекулі води. Вузкий та інтенсивний пік в ІЧ-спектрі **Cu₂O** при 600 cm^{-1} і плече при 1100 cm^{-1} накладуються на відповідний пік і плече в спектрі **CuO**.

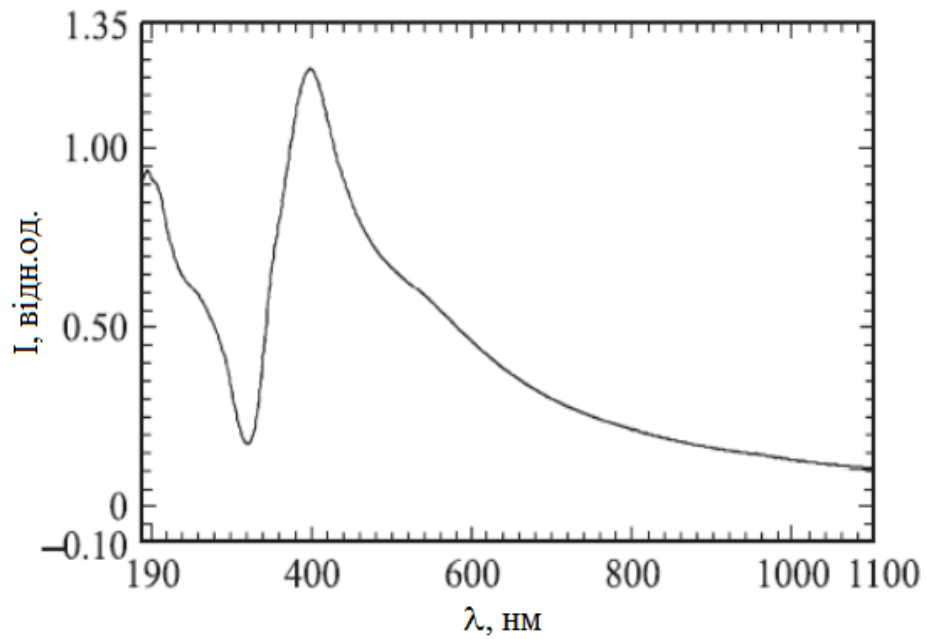


Рис.2.2 - Спектр поглинання водної дисперсії наночастинок срібла (зразок «1») [106].

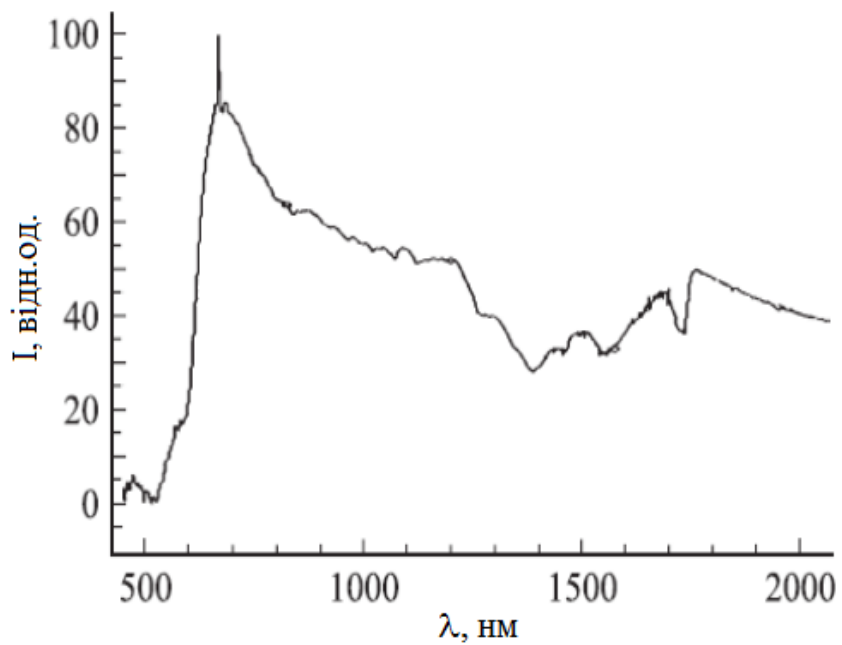


Рис.2.3 - Спектр пропускання наночастинок міді (зразок «3») у видимій та інфрачервоній області довжин хвиль [106].

Дифрактограма порошків наночастинок, одержаних в розряді з мідними електродами (рис.2.4) виявила наявність частинок на основі CuO , Cu_2O та металевої міді.

На основі даних про ширини ліній рентгенівських дифрактограм і формули Шерера були встановлені розміри областей когерентного розсіяння наночастинок оксиду міді I – 16 нм (зразок «2») і 26 нм (зразок «3»), оксид міді II – 6 нм (зразок «2») і 10 нм (зразок «3»), металевої міді – 42 нм (зразок «2») і 49 нм (зразок «3»).

На рис.2.5 приведено ІЧ-спектр порошку наночастинок, одержаних з використанням залізних електродів (зразок «5»). На основі бази **Zair**: характерні смуги поглинання в ІЧ-спектрі Fe_2O_3 при $500\text{-}600\text{ см}^{-1}$ і $1000\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ явно проявились в зразку, що досліджувався. Поглинання в області $1400\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ та $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ відноситься до деформаційних і валентних коливань звязку О-Н в молекулі води.

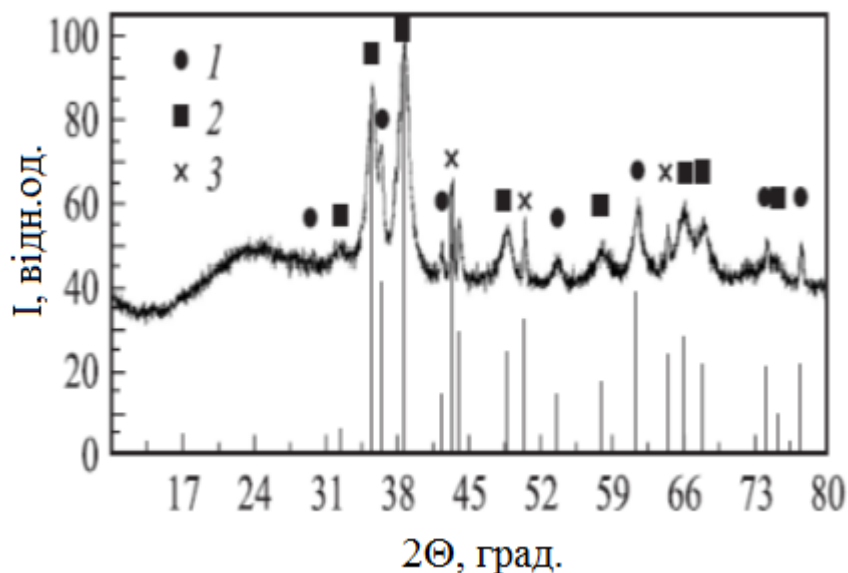


Рис.2.4 - Дифрактограма наночастинок міді (зразок «3»). Вертикальні лінії Cu_2O (1), CuO (2) та Cu [106].

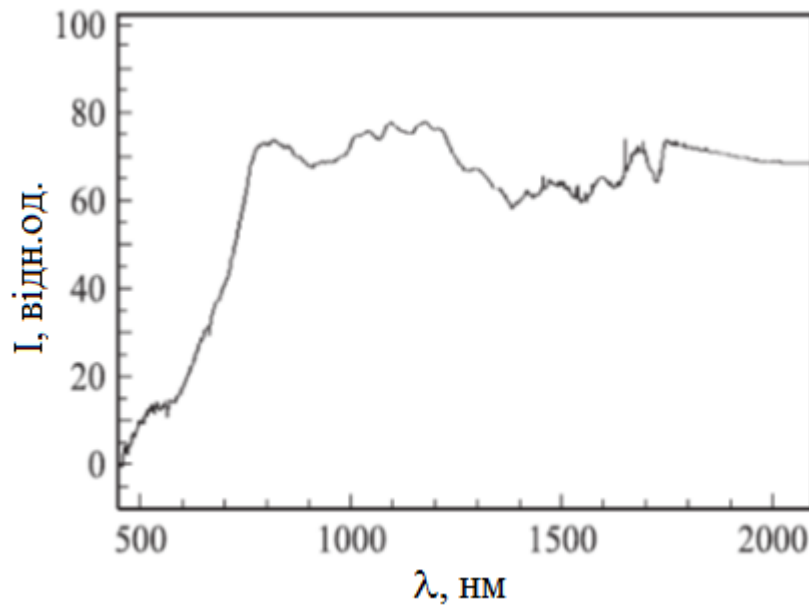


Рис.2.5 - ІЧ-спектр пропускання наночастинок заліза (зразок «5») [106].

Рентгенівські дифрактограми залізовмісних нанопорошків показала наявність малоінтенсивних піків, які відповідають оксидам заліза (Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит).

В праці [107] для синтезу феромагнітного порошку використано розряд з рідинним анодом та металевим катодом циліндричної форми з сталі 45. Діаметр катода знаходився в межах 10-40 мм. В залежності від діаметра металевого катода віддаль між електродами змінювалась в діапазоні 2-10 мм. Розрядний струм знаходився в межах 1,5-5 А. При малих струмах розряду припинялось розпилення металевого катода, а збільшення струму більше за 5 А приводило до крапельного зриву матеріалу. Для металевого катода діаметром 15 мм оптимальною була міжелектродна віддаль 3 мм і сила струму – 3А. При цих умовах досягалась продуктивність установки ($P = 0,13$ кг/год) з одержання порошку оксиду заліза. Основна маса одержаного оксиду заліза (~75%) мала дисперсність 0,025-0,03.

Збільшення діаметра металевого катода до 30 мм приводить до зростання продуктивності синтезу до 0,14 кг/год (при струмі розряду – 4 А).

Біля 90 % порошку складав магнетит Fe_3O_4 , а іншу частину – оксид заліза – FeO . Магнетит входить в групу феритів з структурою шпінелі і являє

практичний інтерес для порошкової металургії магнітних матеріалів. Особливо важливо, що ці частинки мають сферичну форму, що є основною умовою ізотропності його магнітних властивостей. Дослідження синтезованого порошку, в порівнянні з еталонними феритами, показали його значно вищі магнітні властивості. Можливість одержання більших значень магнітної індукції в порошці оксиду заліза та сферичність форми його частинок вказують на перспективність застосування цих порошоків в машинобудуванні.

В праці [108] запропоновано метод формування нанорозмірних частинок оксиду цинку (**ZnO**) в результаті розпилення матеріалу електродів при електричних розрядах в дистильованій воді. Міжелектродна віддаль – 0,5 мм. Джерело високовольтних імпульсів працювало при частоті 300 Гц. По мірі руйнування електродів віддаль між ними коректувалась для забезпечення стабільності розряду. Для оптимізації синтезу наночастинок (**НЧ**) варіювались накопичувальна ємність, індуктивність і активний опір розрядного кола.

Шляхи, якими поступав кисень для утворення **ZnO**: електроліз води і його присутність у розчиненому вигляді. Для встановлення механізмів поступлення кисню в зону хімічної реакції порівнювались результати утворення **ZnO** без розчиненого газу і при збагаченні води киснем. Дослідження синтезованих матеріалів проводилось методами електронної спектроскопії, рентгеноструктурного та люмінісцентного аналізу.

Як показали результати, одержані методами скануючої електронної мікроскопії, плівка на кремнієвій підкладці складалась з випадково розподілених, упакованих стовпчико-подібних гранул довжиною 500-800 нм і діаметром 100 нм. Середній же розмір частинок, складав ~ 20 нм. Великі розміри кристалітів на підкладці зумовлені агломерацією НЧ при їх видаленні з колоїдного розчину.

При зростанні часу горіння розряду змінювалась прозорість розчину і його навантажувальні характеристики. ВАХ розряду залежала від міжелектродної віддалі, температури рідини і густини частинок розпиленого матеріалу. Вміст полікристалічного **ZnO** в порошку залежав від умов синтезу,

зокрема, від механізму поступлення кисню в зону хімічної реакції. Так, у випадку насичення води киснем, вміст оксиду цинку в розчині був більшим, ніж в розчинах з цинком, який не прорегував з киснем.

При збільшенні температури розчину величина пробійної напруги зменшувалась, а стабільність розряду зростала. До збільшення стабільності розряду приводила також додаткове утворення газових пухирців в зоні розряду, що знижувало пробійну напругу. Формування газових пухирців досягалось дією ультразвуку на воду і її кипіння. Дія ультразвуку на розчин в процесі розряду приводила до збільшення відносного виходу частинок металу в розчині в порівнянні з оксидом, хоча загальний вихід часток на одиницю витраченої енергії зростав.

Типові рентгенограми порошку, одержаному при випаровуванні з колоїдного розчину, наведені на рис.2.6.

Видно, що порошки були полікристалічними і містили дифракційні піки для кристалічних площин **ZnO** гексагональної структури з періодом решітки $a=0,255$ нм, $c=0,52$ нм та слабкі лінії цинку гексагональної структури з періодом решітки $a=0,2665$ нм і $c=0,4947$ нм. Вміст оксиду в порошок залежав від умов його синтезу. Так, для розряду у воді насиченій киснем, вміст оксиду зростав до 80 % (а близько 20 % - це частинки цинку, що не прорегували з киснем). Середній розмір кристалітів оксиду цинку – 20 нм, а металевого цинку – 500 нм. Прокалювання порошку оксиду цинку в кисневій камері атмосферного тиску при температурі 380 °С приводило до повного доокислення частинок металевого цинку на протязі трьох годин.

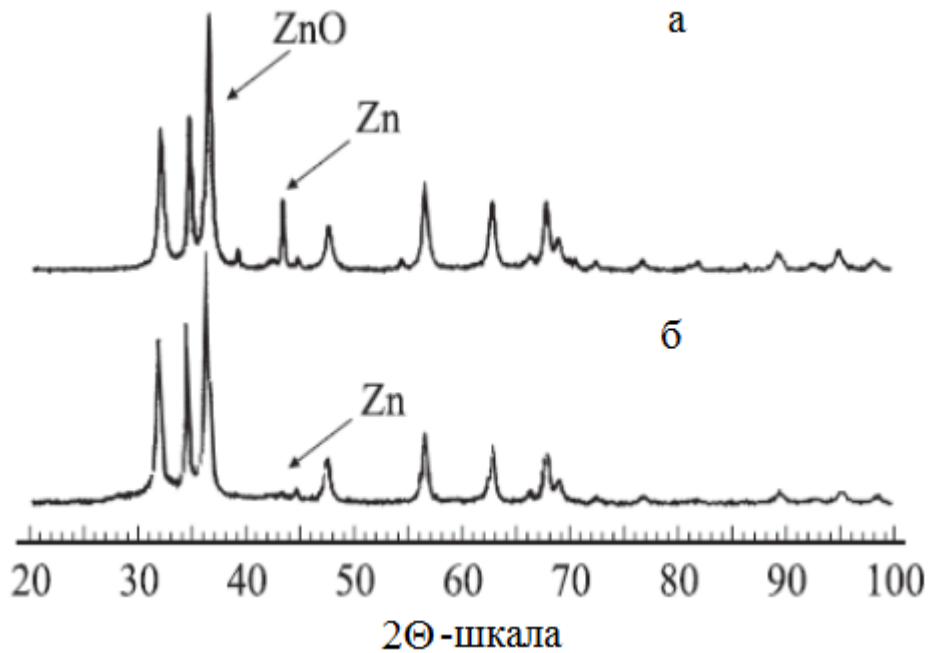


Рис.2.6 - Рентгеноструктурні діаграми порошку цинку через 1 (а) і 60 (б) годин після проведення синтезу [108].

Для осаджених на кремнієву підкладку зразків було досліджено спектри люмінесценції при збудженні на довжинах хвиль в діапазоні 240-400 нм. Найбільша інтенсивність люмінесценції спостерігалась при збудженні на довжинах хвиль $\lambda=270$ нм і 330 нм. Спектри люмінесценції (при кімнатній температурі) для двох зразків, що готувались в знегаженій воді (а) і у воді, збагаченій киснем (в), приведені на рис.2.7.

Наявність у воді розчиненого кисню в процесі синтезу оксиду приводило до зростання інтенсивності і звуження спектрів люмінесценції. При збудженні люмінесценції випромінюванням при $\lambda=330$ нм спостерігалось зміщення максимуму інтенсивності в УФ-область. Максимуми в спектрах люмінесценції при збудженні на довжині хвилі $\lambda=270$ нм для випадків а і в знаходились приблизно в одній і тій же області: 338 нм і 430-440 нм.

УФ-смугу люмінесценції приписують екситонному випромінюванню, а більш довгохвильову смугу – рекомбінаційному випромінюванню електронно-діркових пар.

При синтезі наночастинок в розряді у рідині існує можливість сепарації навіть візуально, оскільки прозорість розчинів стає неоднорідною за висотою

стовпа рідини. Вже через 15 хвилин після вимкнення розряду всі частинки з розмірами більшими за 100 нм опускаються на дно посудини.

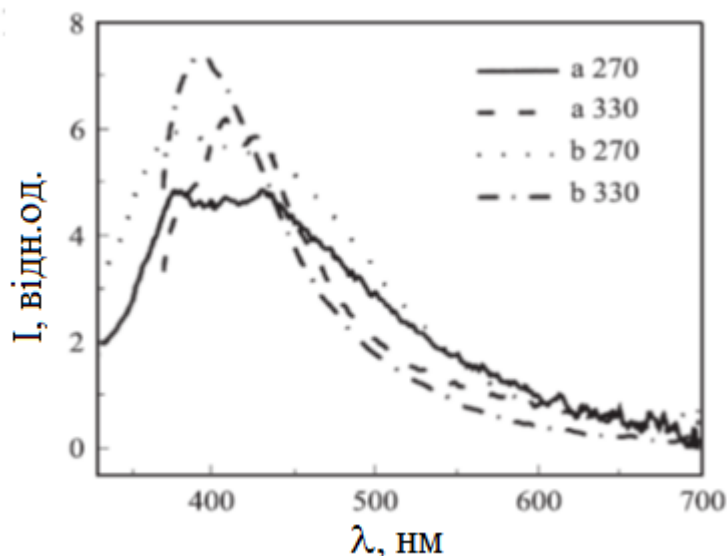


Рис.2.7 - Спектри люмінесценції порошку оксиду цинку, синтезованого в знегаженій воді (а) і у воді, збагаченій киснем (в), при збудженні випромінюванням з довжинами хвилі $\lambda=270$ і 330 нм [108].

В сучасних медичних і біологічних дослідженнях перспективним є застосування магнітних НЧ. Так, наночастинки з магнетиту, які були інкапсульовані в селікатну матрицю, застосовують для лікування пухлин за рахунок нагрівання вихровими струмами. Магнітні наночастинки застосовують і в полімерних оболонках з пришитими чи сорбованими хімічними агентами. Якщо в якості агентів використати специфічні антитіла, то магнітні наночастинки, які їх переносять, відіграють роль міток для візуалізації. Властивість магнітних наночастинок переміщуватись під дією магнітного поля може бути використано для направленої транспорту, осадження і концентрації в заданій області.

В Інституті електрофізики і енергетики РАН (ІЕЕР; м. Санкт-Петербург), де на протязі останніх 20-ти років ведуться роботи з дослідження імпульсно-періодичних розрядів в рідинах, виявлено, що вода, оброблена розрядами – це дисперсія наноструктур та іонів металів електродів, між якими існує

концентраційна рівновага. Ці дисперсії характеризуються пролонгованою бактерицидністю, тобто здатністю на протязі тривалого часу (рік і більше) вражати патогенні бактерії, в тому числі і термотолерантні, а також спори мікроскопічних грибків, які найбільш стійкі до негативних дій на них. При цьому, ступінь бактерицидності і водяних дисперсій пропорційна масовій концентрації наноструктур.

В установці, розробленій в ІЕЕР, для електророзрядної обробки води використано напівпромисловий модуль, що працює від мережі змінного струму (~ 220 В) і має потужність близько 250 Вт. Напруга холостого ходу – 50 кВ, струм в імпульсі – 20 А, тривалість імпульсу – 20 мкс, швидкість наростання струму 3×10^6 А/с, частота 50 Гц, міжелектродний проміжок ≤ 10 мм, діаметр електрода ~ 1 мм, продуктивність установки 1-10 літр/хвилина і її габарити $60 \times 60 \times 80$ см³ [109].

Експерименти підтвердили, що в результаті ерозії електродів в воду поступають вільні іони і наночастинки металу електродів. Характер розподілу НЧ за розмірами – полідисперсний, з модою розподілу, що відповідає 10 нм. При формуванні наночастинок на їх поверхні утворюється від'ємний електричний заряд величиною $\sim 0,012$ К/м², який виступає ефективним діючим фактором як при враженні патогенних мікроорганізмів, який руйнує їх іонний захист, так і сприяє більш ефективній їх взаємодії з біооб'єктами.

Незалежно від способу одержання наночастинок, необхідно запобігати їх злипанню і захищати їх від дії зовнішнього середовища. Для цього на магнітні НЧ наносять покриття з благородних металів чи кремнезему. Однак, більш перспективним є застосування полімерів (типу поліетиленгліколь тощо), оскільки при цьому відбувається модифікація поверхневих хімічних груп і приєднання різних агентів, що забезпечує їм біосумісність. Показано, що звязування таких частинок з білками або нуклеотидами стабілізує останні і захищає їх від дії протеаз і нуклеаз.

В праці [109] при дослідженні неселективного захоплення і концентруванні мікроорганізмів використано безоболонкові парамагнітні наночастинки на основі Fe_2O_3 і Fe_3O_4 . Магнітні наночастинки адсорбувались на поверхні клітин *Saccharomyces cerevisiae* з утворенням макроагрегатів і транспортувались вздовж ліній магнітного поля в задану область (рис.2.8).

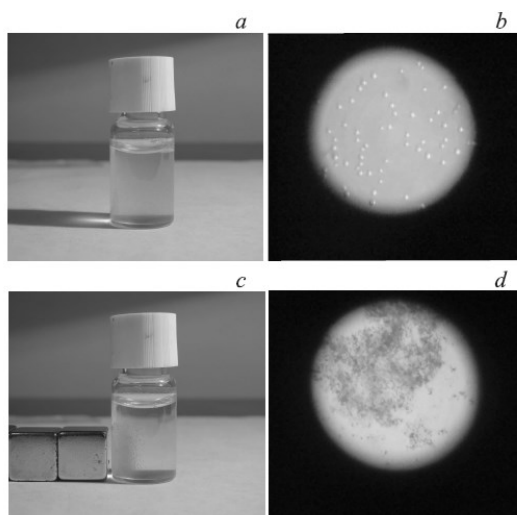


Рис.2.8 - Концентрування клітин дріждів, модифікованих магнітними НЧ, під дією магнітного поля ($B=1,4$ Т) а,в – макророзподіл і світлина клітин дріждів в момент часу $t = 0$ с, d – те ж саме в момент часу $t=10$ хвилин [109].

В праці [109] також описана удосконалена математична модель, яка описує поведінку магнітних наночастинок, абсорбованих біоструктурами, на які накладено зовнішнє магнітне поле. Модель дозволяє оцінити область концентрування магнітних наночастинок в магнітному полі.

Стовпчаста структура нанострукту оксиду цинку була отримана також потенціостатичним електрохімічним осадженням [110]. Тут було встановлено, що найбільший розмір стовпчиків оксиду цинку складає: висота ~ 300 нм, діаметр $\sim 170-300$ нм. При цьому, що стовпчики наноструктур оксиду цинку по-різному орієнтовані відносно підкладки.

На рис. 2.9 а наведені спектри пропускання чистої підкладки і підкладки з оксидом цинку, осадженим при різних концентраціях хлориду цинку. Видно, що плівка для найбільш дослідженої концентрації (5 мМ) максимально розсіює

світло і має край власного поглинання в районі 350 нм, що відповідає ширині забороненої зони оксиду цинку. Фотолюмінесценція оксиду цинку не спостерігається для зразків, отриманих при концентраціях хлориду цинку 0,1 ммоль і 0,5 ммоль, при яких покриття поверхні підкладки стовпчиками оксиду цинку незначне. Вона з'являється, коли покриття поверхні підкладки стовпчиками оксиду цинку досягає 80% при осадженні з розчину з концентрацією хлориду цинку в 1 ммоль. При цьому спостерігається слабкий розмитий пік фотолюмінесценції в області від 520 нм до 670 нм з максимумом при 550 нм, що відповідає зеленій смузі.

Істотне посилення фотолюмінесценції оксиду цинку з стовпчатою структурою спостерігається при повному покритті поверхні підкладки стовпчиками оксиду цинку, яке досягається при концентрації хлориду цинку в 5 ммоль. При цьому спостерігається не тільки посилення інтенсивності фотолюмінесценції, а й розширення видимого світіння за рахунок зростання внеску довгохвильової частини спектра. Широка смуга видимої люмінесценції охоплює 3 субобласті: зелену, жовто-помаранчеву і червону. Максимум фотолюмінесценції змістився в бік довгих хвиль (605 нм).

На рис.2.10 наведені мікросвітлини поверхні досліджуваних зразків. Як випливає з рис.2.10, на кварцовій підкладці формуються наностовпчики ZnO з переважною орієнтацією в напрямі, перпендикулярному до поверхні підкладки. Їхній діаметр є істотно меншим від 1 мкм, а довжина є близькою 5 мкм. У зв'язку з цим можна вважати, що діаметр стовпчиків відноситься до субмікронного діапазону. Отримана таким способом «наноструктура» має дуже розвинуту поверхню, яка може ефективно поглинати різні гази, що і передбачає можливість застосування такого роду матеріалів в хімічних сенсорах.

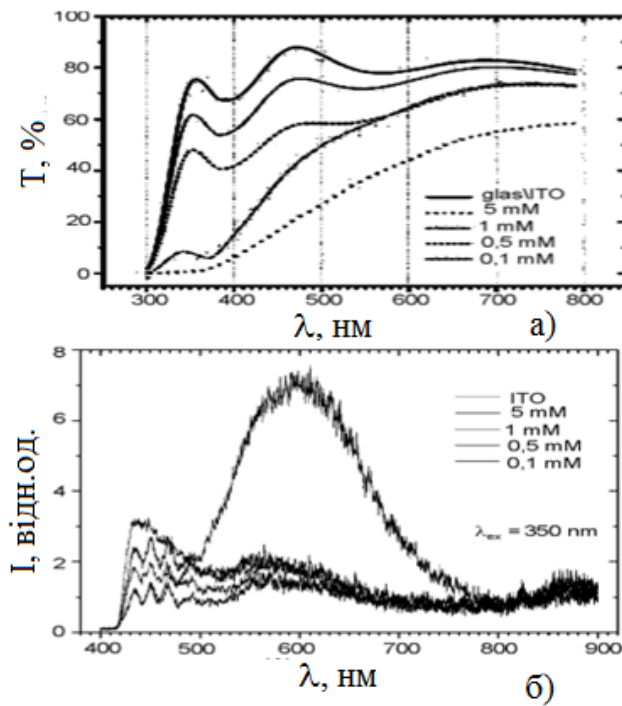


Рис.2.9 - Спектри пропускання чистої підкладки і підкладки з оксидом цинку, осаджених при різних концентраціях хлориду цинку [110].

Збільшення інтересу до проблем синтезу прозорих провідних плівок на основі оксиду цинку зумовлено широким використанням цих плівок в різних оптикоелектронних пристроях. Властивості прозорих електродів на основі сполук ZnO визначаються переважно співвідношенням цинку і кисню в потоці реагентів, що рухаються в напрямку ростучої поверхні на діелектричній підкладці. Так, в праці [29] приведені результати дослідження структури, електричних і оптичних характеристик прозорих провідних плівок на основі оксиду цинку, легованого галієм, які одержували шляхом магнетронного розпорошення композитної мішені ZnO: Ga-S. Взаємодія ZnO з атомами С у тонкому приповерхневому шарі мішені, яке ініціювалось іонним бомбардуванням, приводило до збільшення вмісту надлишкового цинку в складі потоку реагентів. Формування прозорих провідних плівок ZnO: Ga при температурах підкладки вищих за 100⁰ С при наявності надлишкового цинку біля поверхні росту плівки приводило до покращення структури і збільшенню провідності плівок без зниження оптичного пропускання у видимому діапазоні спектру [111]. Цим методом було досягнуто збільшення концентрації вільних

носіїв заряду, які пов'язані з власними дефектами утвореними кисневими вакансіями. Але створення власних донорних центрів може досягатись і при фотостимульованих процесах синтезу тонких шарів. Відомо, що створення кисневих вакансій в шарах оксиду цинку спостерігається при ультрафіолетовому опроміненні поверхні, яке супроводжується десорбцією кисню або фотолізом [112].

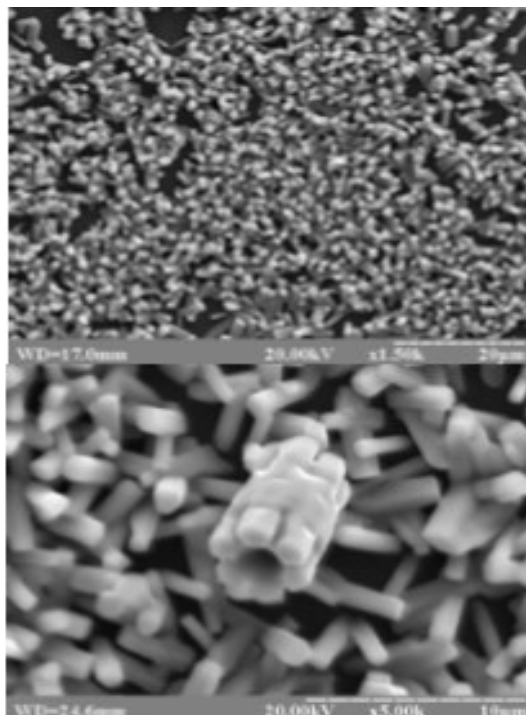


Рис.2.10 - Мікросвітлини орієнтованих наностовпчиків на основі ZnO [110].

В праці [113] представлені результати дослідження структури і електричних властивостей тонких шарів, які були синтезовані при надлишковому тиску парів цинку та шарів синтезованих при асистуванні УФ-випромінюванням. Встановлено, що в цих випадках синтез ZnO відбувається при надлишковому вмісті цинку. В цих експериментах осадження проводилось на підкладки, площина яких була перпендикулярною площині мішені, що розпилювалась при відсутності бомбардування від'ємними іонами кисню.

В статті [114] також було підтверджено, що УФ асистування шарів оксиду цинку, одержаних золь-гель методом, приводить до зменшення питомого опору плівки.

Проведені порівняльні дослідження мікроструктури, оптичних і електричних характеристик тонких шарів ZnO легованих галієм, які були синтезовані методом магнетронного розпорошення при асистуванні процесу росту УФ випромінюванням потужною ртутною лампою і без УФ-асистування [91]. Показано, що УФ-асистування процесу росту прозорих шарів ZnO сприяє покращенню їх електричних характеристик за рахунок створення додаткових донорних центрів і зниження розсіювання носіїв електричного заряду на міжзеренних границях. При цьому, відсутній був вплив на морфологію шарів оксиду цинку і середній коефіцієнт оптичного пропускання в видимій області спектру.

В праці [115] були проведені ретельні дослідження впливу УФ-випромінювання і вологості на спектри фотолюмінісценції оксиду цинку. Було виявлено значне збільшення ультрафіолетової смуги (375 нм) після опромінення УФ-випромінюванням. Швидка і відтворювана реакція спектрів флюорисценції при кімнатній температурі на зовнішні дії дозволяє використовувати виявлені ефекти при розробці низькотемпературних давачів на основі наноструктур оксиду цинку.

2.2. Методика і техніка експерименту

Дослідження перенапруженого наносекундного розряду між електродами з перехідних металів (Cu, Zn, Fe) проводилось в газорозрядному модулі, схема якого наведена на рис.2.11. Модуль виготовлено у формі циліндра діаметром 200 мм з діелектричного матеріалу і двома боковими герметично під'єднаними фланцями з вмонтованими віконцями для виводу випромінювання плазми. Система електродів жорстко кріпилася до розрядного модуля за допомогою елементів, які були виготовлені з органічного скла, і складалася з двох

електродів у вигляді циліндричних стержнів. Електроди для запалювання наносекундного розряду були виготовлені з цинку, міді або нержавіючої сталі. Вони були розміщені в діелектричній розрядній камері, що мала об'єм $0,03 \text{ м}^3$. Віддаль між електродами могла регулюватись в межах $0,001\text{-}0,005 \text{ м}$. Тиск повітря в камері міг змінюватися в діапазоні $6\text{-}303 \text{ кПа}$. Розрядна камера могла відкачуватись до залишкового тиску 10 Па , але більшість експериментів була проведена при тиску повітря 101 кПа . Діаметр циліндричних металевих електродів був рівним $0,005 \text{ м}$, а радіус заокруглення робочої торцевої частини складав $0,003 \text{ м}$. При такому співвідношенні між радіусом заокруглення електродів та величиною міжелектродної віддалі розподіл напруженості в проміжку є порівняно рівномірним. Для локалізації розряду в міжелектродному проміжку, металеві електроди вставлялись в трубки з фторопласту, так що довжина їх не ізольованих частин не переважала $0,003 \text{ м}$. При використанні на електродах наносекундного розряду діелектричних трубок відбувається розширення зони свічення розряду.

Для дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами з халькопіриту при тиску повітря 1 Атм використовувалась експериментальна установка, блок-схема якої описана в розділі 1 звіту.

Напилення плівок здійснювалось на протязі $20\text{-}40$ хвилин при встановленні скляної підкладки на віддалі $0,03 \text{ м}$ від центру розряду при тиску повітря 101 кПа , віддалі між електродами $0,001 \text{ м}$, амплітуді імпульсів напруги $\pm 20 \text{ кВ}$.

Спектри фотолюмінесценції синтезованих плівок, досліджувались шляхом опромінювання плівки дуговою ртутною лампою високого тиску в діапазоні довжин хвиль: $270\text{-}540 \text{ нм}$. При цьому, випромінювання ртутної лампи в спектральних інтервалах 5 нм виділялось в околі вибраних нами довжин хвиль за допомогою монохроматора і направлялось на поверхню плівки. Спектр фотолюмінесценції наноструктур реєструвався за допомогою іншого монохроматора, облаштованого окремою фотоелектричною системою реєстрації випромінювання.

Дослідження спектрів пропускання (поглинання) світла напиленими плівковими наноструктурами проводилось на спектрометрі Ocean Optics USB2000 та програмно оброблялося на ПК з врахуванням поглинання випромінювання скляною підкладкою (рис.2.12).

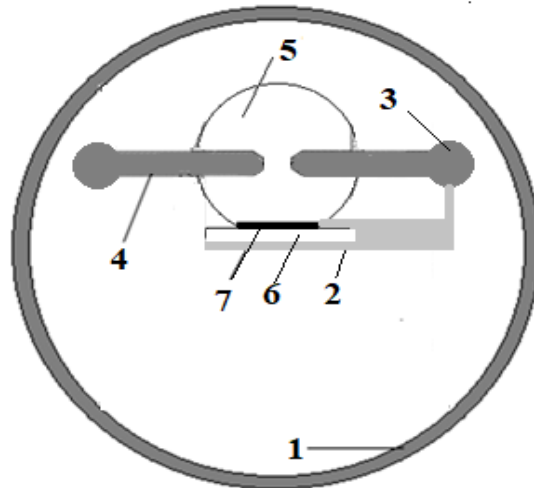


Рис.2.11 - Схема газорозрядного модуля: 1 – герметичний корпус розрядної камери, 2 – кріплення підкладки для напилення з оргскла, 3 – система регулювання міжелектродної віддалі, 4 – електроди з халікопіриту, 5– газова ділянка, в якій відбувається розпилення, 6 - скляна підкладка для напилення, 7 – шар напиленої речовини на основі матеріалу електродів.

Зображення поверхні тонких наноструктурованих плівок реєструвалось за допомогою скануючого електронного мікроскопу CrossBeam Workstation Auriga (Carl Zeis).

Спектри Раманівського розсіювання збуджувались за допомогою лазера на іонах аргону, що генерував випромінювання на довжині хвилі 514,5 нм. Реєстрація спектрів Раманівського розсіювання світла на тонкоплівкових наноструктурах оксидів перехідних металів проводилось з використанням спектрометра nVia Renishaw.

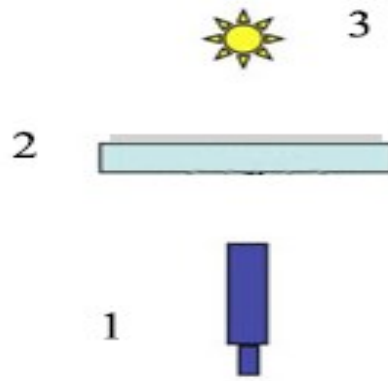


Рис. 2.12 - 1 - вхідна щілина спектрометра Ocean Optics USB2000, 2-скельце з плівкою, 3 – джерело випромінювання світла.

2.3. Оптичні характеристики наноструктур

Дослідження оптичних характеристик наноструктурованих плівок проводились з продуктів розпилення металевих електродів при тиску повітря $p=101$ кПа і віддалі між електродами $d=0,001$ м.

На рис.2.13; 2.14 приведені світлини поверхонь плівок, осаджених з плазми наносекундного розряду між мідними або цинковими електродами в повітрі. Для визначення розмірів наноструктур на поверхню плівки наносився гель на основі стандартних наноструктур золота сферичної форми діаметром 20 нм (вони виділяються на світліні жовтим кольором, рис.1.13). Порівняльний аналіз розмірів сферичних наноструктур золота та наноструктур, синтезованих з продуктів наносекундного розряду, показав, що розміри синтезованих наноструктур знаходяться в діапазоні 2-20 нм. Поперечний переріз наноструктур на основі цинку мав розміри переважно в діапазоні 10-50 нм, але спостерігало також утворення агломератів цинку мікронного розміру. Дослідження поверхні поперечного зрізу наноструктур і скляної підкладки (в напрямку перпендикулярному до підкладки) не проводився, але, виходячи з відомих умов синтезу подібних наноструктур при використанні магнетронного розряду, можливо допустити, що це можуть бути нановіскери оксидів міді або цинку. При підвищених тисках повітря та енергетичного внеску в плазму (при використанні магнетронів, наносекундних розрядів у рідині чи повітрі),

фіксується утворення нановіскерів чи наноструктур оксидів перехідних металів складнішою форми [116].

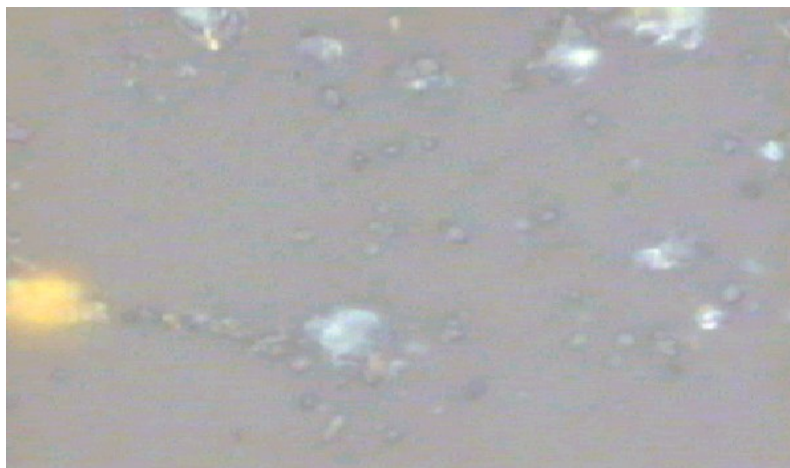


Рис.2.13 - Структура поверхні плівки, яка синтезована на скляній підкладці з продуктів розпилення мідних електродів в повітрі атмосферного тиску за час 30 хвилин під дією чинників наносекундного розряду ($f = 100$ Гц).

Поперечний переріз наноструктур на основі оксиду цинку теж мав розміри, близькі до наноструктур міді (рис.2.13), але спостерігалось також утворення агломератів цинку мікронного розміру. Дослідження поверхні поперечного зрізу наноструктур і скляної підкладки (в напрямку перпендикулярному до підкладки) не проводився, але, виходячи з відомих умов синтезу подібних наноструктур при використанні магнетронного розряду, можливо допустити, що це можуть бути нановіскери оксидів міді або цинку.

Наша гіпотеза одержала підтвердження для наноструктур на основі ZnO після дослідження спектру Раманівського розсіювання випромінювання іонного аргонного лазера на довжині хвилі 514,5 нм і порівнянні його з відповідним спектром Раманівського розсіювання такого ж лазерного випромінювання наностовпчиками з ZnO. В статті [117] наностовпчики оксиду цинку були синтезовані при дії потужного ексимерного лазера на молекулах KrF з довжиною хвилі генерації 248 нм на поверхню керамічної мішені з ZnO, що постійно оберталась.

Як впливає з рис.2.15, одержаний нами спектр Раманівського розсіювання лазерного випромінювання Ar^+ -лазера добре узгоджується з

даними праці [117], де досліджувалось розсіювання на наностовпчиках оксиду цинку діаметром 8-35 нм.

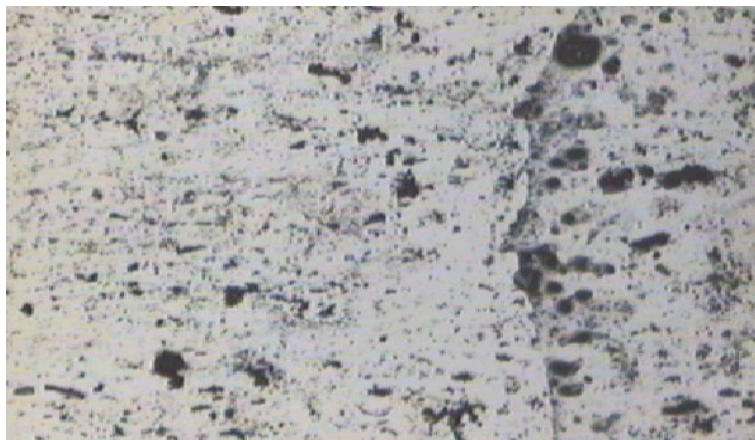


Рис.2.14 - Структура поверхні плівки, що синтезована на скляній підкладці з продуктів розпилення цинкових електродів в повітрі атмосферного тиску за час 30 хвилин під дією чинників наносекундного розряду ($f = 100$ Гц).

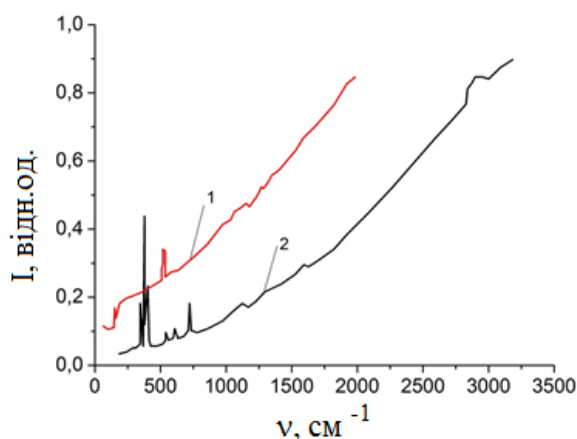


Рис.2.15 - Спектри Раманівського розсіювання наноструктури оксиду цинку синтезованих на підкладці з скла на основі продуктів розпилення цинкових електродів в повітрі атмосферного тиску за час 30 хвилин (1) та спектри Раманівського розсіювання наноструктур на основі ZnO на підкладці з алунду (Al_2O_3), які приведені в праці [117].

Відмінності в наших спектрах Раманівського розсіювання і даними праці [117] в діапазоні довжин хвиль $200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ зумовлені різним типом підкладок, на яких були синтезовані ці наноструктури. Тому з великою долею імовірності можна вважати, що в наших умовах відбувався синтез наностовпчиків з ZnO прямо на підкладку з скла без використання перехідних плівкових структур з зародками для росту наностовпчиків.

Спектр пропускання плівок на основі наноструктур цинку, міді та заліза у видимій ділянці довжин хвиль наведено на рис.2.16. Дослідження пропускання плівок проводилось по середині радіусу підкладки. Вони виявили, що плівки за радіусом досить неоднорідні рис.2.17, що зумовлено переважно газодинамічними явищами всередині розрядного проміжку і використанням точкового джерела парів матеріалу електродів. Покращити однорідність осаджених наноструктур за радіусом підкладки можливо при переміщенні підкладки відносно розрядного проміжку з деякою невеликою швидкістю і застосуванням лінійки з розрядних проміжків при напыленні плівок великої площі.

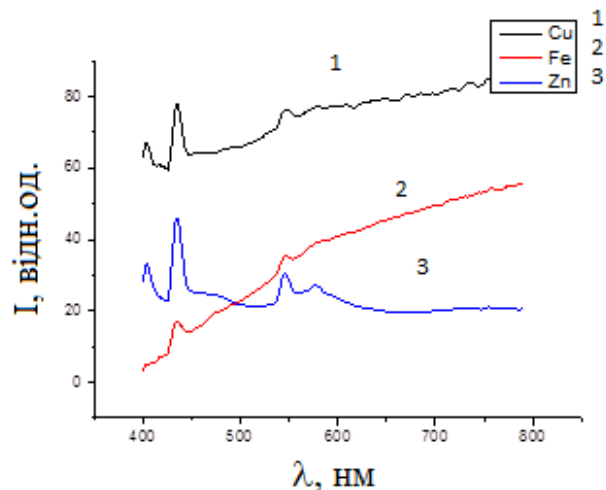


Рис.2.16 - Спектри пропускання плівок, одержаних при розпыленні мідних, залізних і цинкових електродів в повітрі атмосферного тиску.

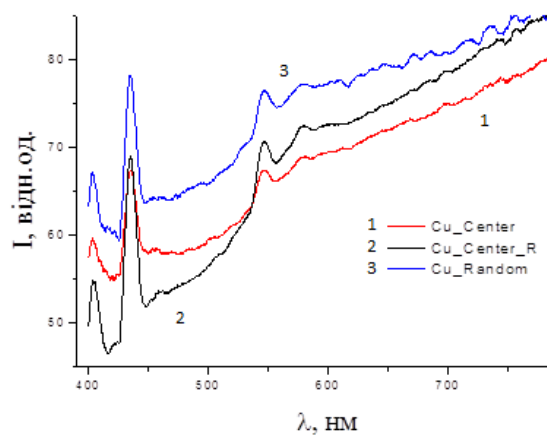


Рис.2.17 - Спектр пропускання плівки на основі наноструктур оксидів міді при локалізації спектрометра в різних точках напылення.

Загальний вигляд смуги пропускання наноструктур, коли пропускання плівки різко зростає у видимій ділянці спектру (континуум без максимумів і мінімумів від 500 до 700 нм) добре відповідає пропусканню наноструктур закису міді (Cu_2O) [118]. Смуга поглинання плівки в інтервалі довжин хвиль 550-580 нм відповідає смугі поглинання наноструктур міді [119]. Вузькі смуги просвітлення плівки в синій ділянці спектру (при довжинах хвиль 420 та 450 нм, найбільш імовірно, зумовлені дією ультрафіолетового випромінювання плазми розряду в спектральному діапазоні 200-230 нм на плівку, яке в процесі напилення плівки приводить до радіаційних дефектів наноструктурованої плівки на основі окису і закису міді та утворення нових енергетичних рівнів цих сполук. Для наноструктур окису і закису міді і їх колоїдних розчинів характерні широкі безструктурні спектри пропускання в ультрафіолетовій, видимій та близькій інфрачервоній областях довжин хвиль [120,121], але не вузькі ділянки просвітлення, які спостерігались в даному експерименті. Найбільш інтенсивними смугами просвітлення були наноструктуровані плівки на основі продуктів розпилення електродів з міді та цинку, що корелюється з селективним та інтенсивним випромінюванням наносекундного розряду в спектральному діапазоні 200-230 нм. Для розряду між електродами з нержавіючої сталі селективність та інтенсивність випромінювання плазми зменшуються, що приводить і до спаду максимумів просвітлення плівок на основі наноструктур заліза (рис.2.16).

На рис.2.18 і 2.19 приведені характерні спектри фотолюмінісценції наноструктурованих плівок на основі оксиду міді і міді. На рис.2.18 приведено 14 оригінальних спектрів люмінесценції зі збудженням випромінюванням ртутної лампи на різних довжинах хвиль. А для зручності порівняння інтенсивності фотолюмінісценції при різних довжинах хвилі збуджувального випромінювання, на рис.2.19 приведено три характерні спектри фотолюмінісценції для довжин хвиль, коли інтенсивність люмінесценції значна.

Довжина хвилі випромінювання збудження вказана на кожному спектрі. Представлені спектри мають початок в довжині хвилі збуджуючого випромінювання і закінчуються на 850 нм. Характерною особливістю спектрів післясвічення є наявність двох широких смуг випромінювання різної інтенсивності та різного положення в спектральному діапазоні, що досліджувався.

Спектри фотолюмінесценції характеризувались двома широкими максимумами в спектральному діапазоні 400-600 нм, які здвигались в довгохвильову область спектру і зменшувались за інтенсивністю при переході від довжини хвилі збуджуючого випромінювання при 330 нм як в область 270 нм, так і в область 380 нм. В праці [91] вказувалось, що асистування процесу росту прозорих провідних шарів на основі наноструктур оксиду цинку ультрафіолетовим випромінюванням ртутної лампи сприяє покращенню їх електричних характеристик за рахунок створення додаткових донорних центрів і зменшенню розсіювання носіїв заряду на міжзеренних границях нановіскерів. В нашому випадку відпадає необхідність в застосуванні зовнішнього джерела УФ- випромінювання, оскільки досліджувана плазма сама є селективним випромінювачем в спектральному діапазоні 200-230 нм.

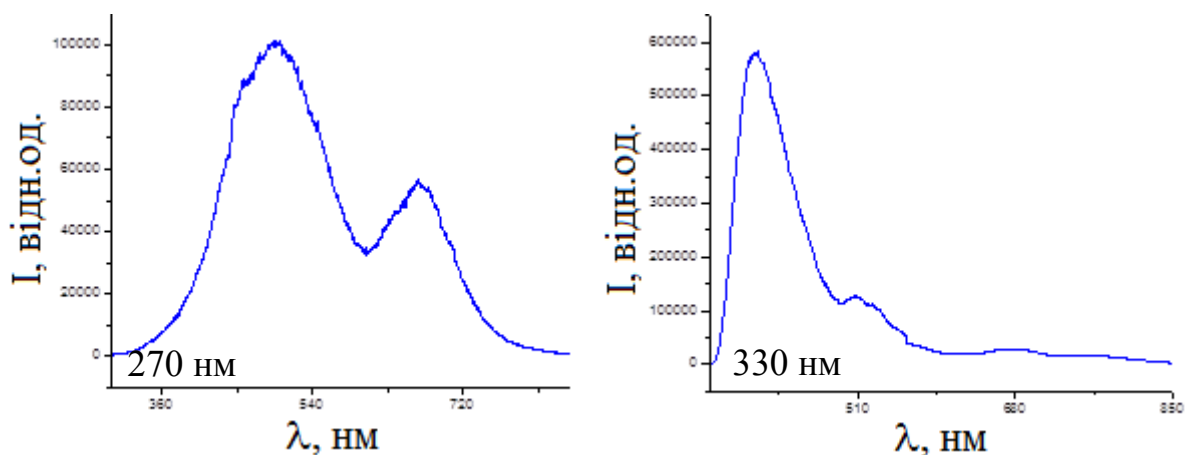
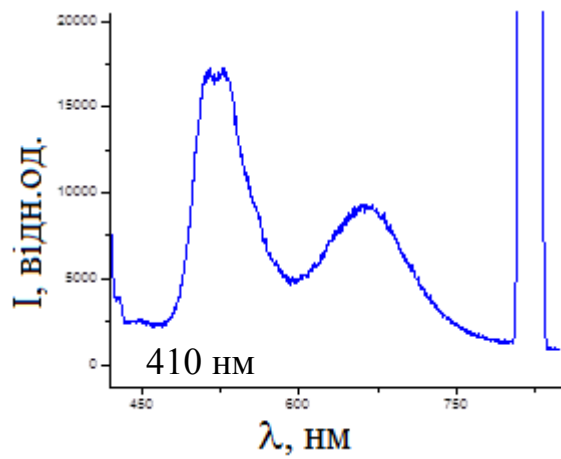
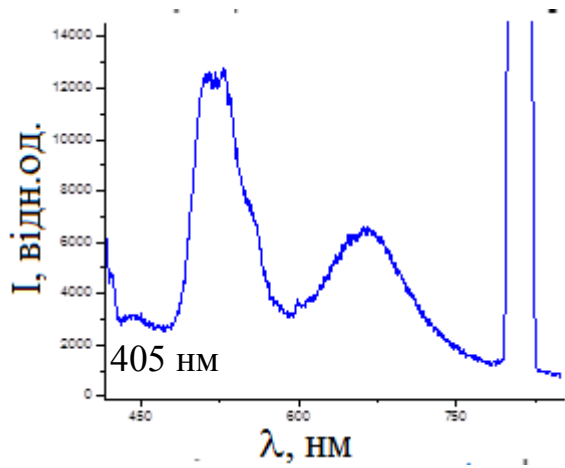
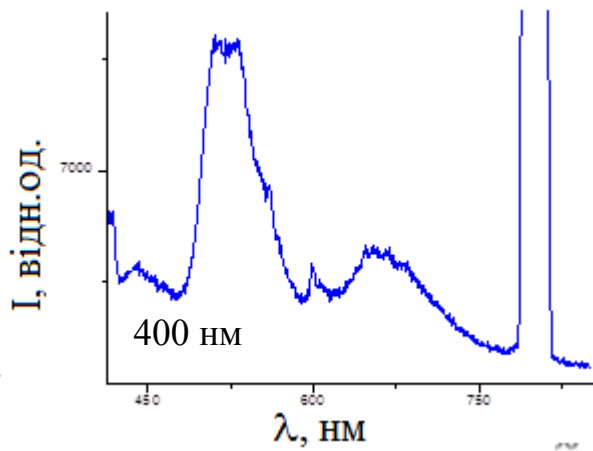
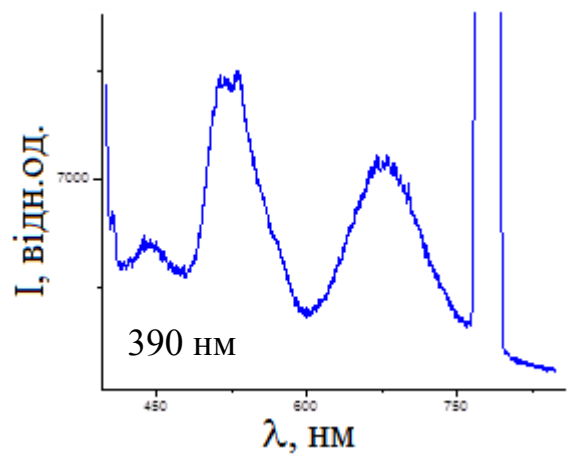
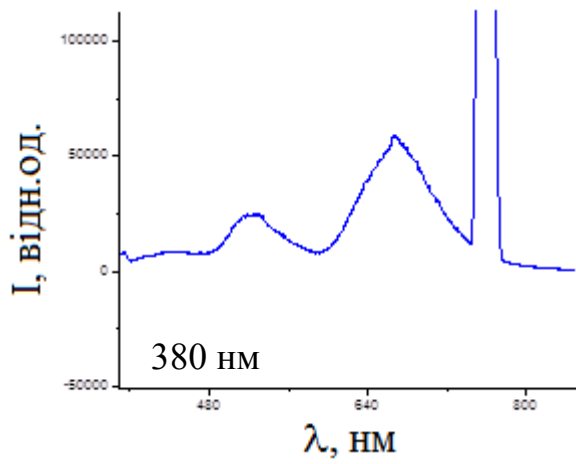
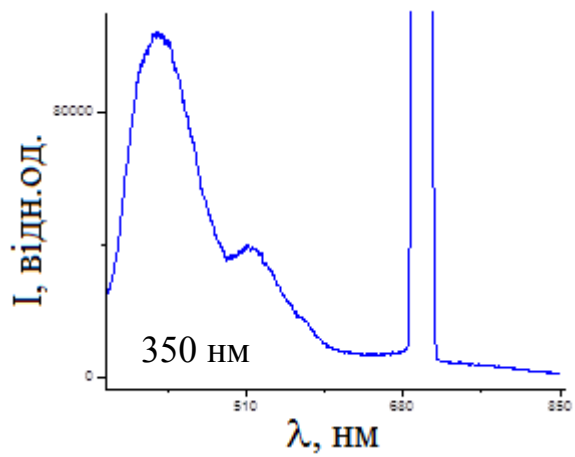


Рис.2.18 - Спектри фотолюмінесценції тонких плівок, одержаних при розпорощенні мідних мідних електродів в перенапруженому наносекундному розряді в повітрі з мідними електродами при збудженні випромінюванням ртутної лампи на різних довжинах хвиль (початок).



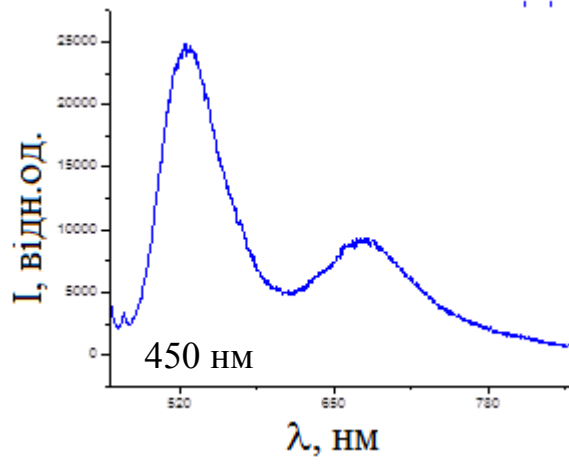
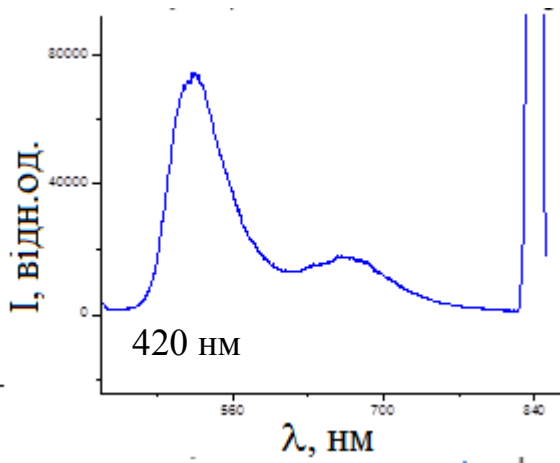


Рис.2.18 - Продовження

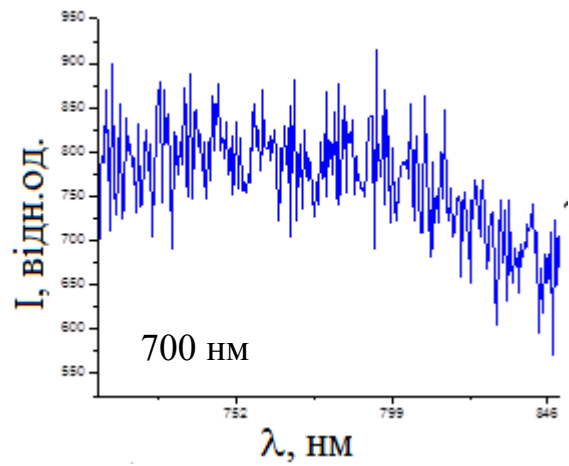
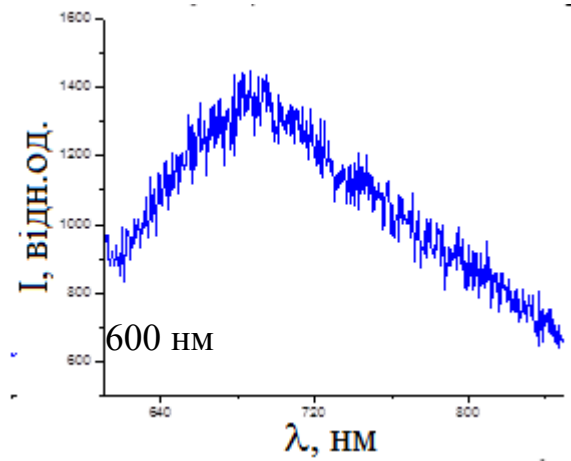
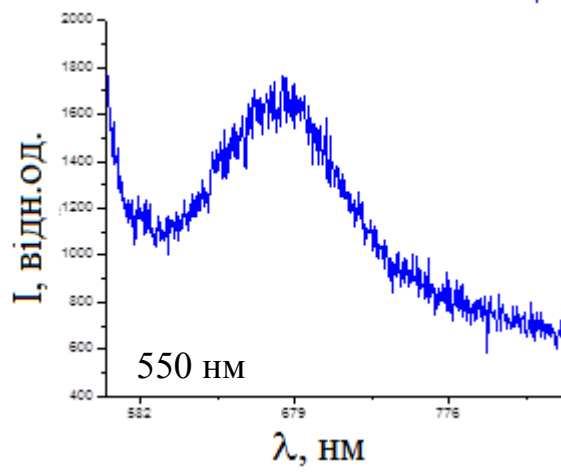
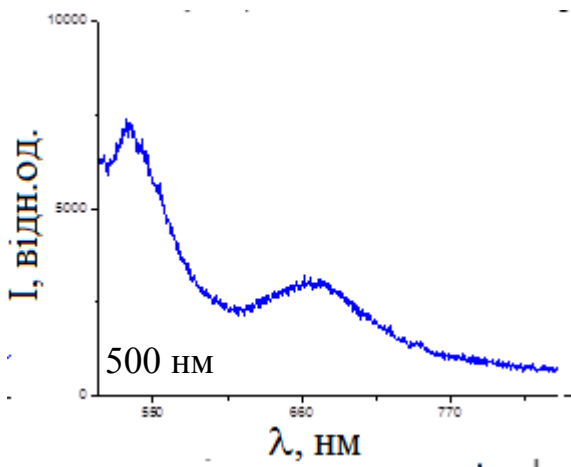


Рис.2.18 – Закінчення

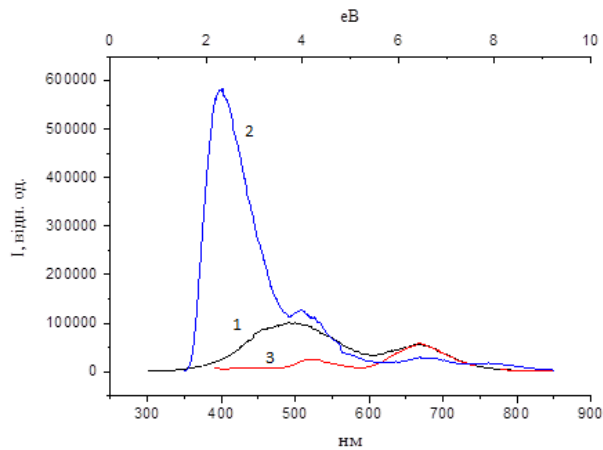


Рис.2.19 - Спектри фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду міді, при їх збудженні випромінюванням з довжинами хвиль: 270 нм (1- чорна крива); 330нм (2- синя крива) і 380 нм (3- червона крива).

З метою проведення певного кількісного аналізу спектрів післясвічення було проведено обчислення їх яскравості та аналіз в залежності від енергії випромінювання, яким проводилося збудження. Величину яскравості пронормовано для діапазону досліджуваних значень. Результат обчислення представлено на рис.2.20. Якісний аналіз отриманої залежності виявив чіткий максимум при енергії 3,8 еВ, що відповідає довжині хвилі 330 нм. Цей факт свідчить про наявність у напилених об'єктах в цій області енергій значної густини рівнів задіяних в радіаційних переходах в області 360-490 нм., що виявляє значний інтерес для досліджень.

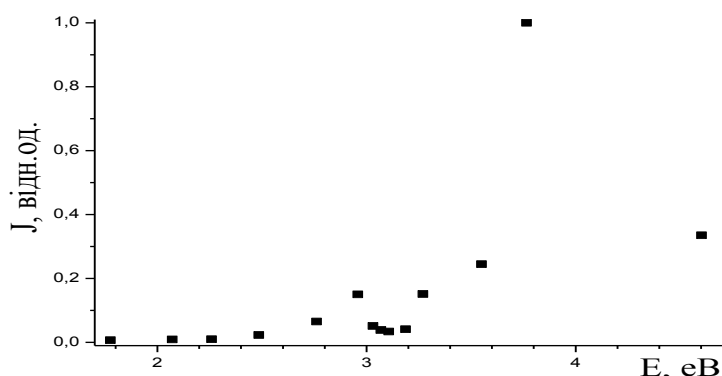


Рис.2.20 - Залежність інтенсивності випромінювання фотолюмінесценції від енергії збуджуючого випромінювання.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2

Таким чином, вперше синтезовано тонкі плівки наноструктур оксидів міді і цинку з розмірами 2-40 нм при автоматичному асистуванні УФ – випромінюванням плазми повітря і парів відповідних металів перенапруженого наносекундного розряду в спектральному інтервалі 200-230 нм; виявлено, що при асистуванні напилення плівок міді УФ-випромінюванням плазми утворюються вузькі смуги просвітлення плівок на довжинах хвиль 420 нм та 450 нм, що може бути зумовлено утворенням радіаційних дефектів в цих плівках; виявлено фотолюмінесценцію наноструктурованих плівок міді у видимій області спектру, яка характеризувалась двома максимумами при довжинах хвиль в спектральному

діапазоні 400 нм і 520 нм, коли її збудження відбувалось фотонами з енергією 3,8 еВ (на довжині хвилі 330 нм); для фотонів з енергією 2,95 еВ спостерігався вторинний максимум меншої амплітуди в ефективності люмінесценції плівок під дією ртутно-дугової лампи високого тиску.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ПАРАМЕТРИ ПЛАЗМИ БАР'ЄРНОГО РОЗРЯДУ НА РОБОЧИХ СУМІШАХ ЕКСИЛАМП

3.1. Стан досліджень

В раніших дослідженнях характеристик та параметрів плазми бар'єрного розряду в робочих сумішах ексилламп встановлювались оптичні характеристики в газорозрядній плазмі високочастотного бар'єрного розряду з синусоїдальним режимом накачки (частота слідування 120 кГц) на сумішах парів галогенідів кадмію, цинку, ртуті з ксеноном, криптоном азотом і гелієм у видимому, ультрафіолетовому та інфрачервоному діапазонах. Було встановлено, що в плазмі газового розряду відбувається дисоціативне збудження енергетичних станів молекул дигалогенідів металів електронами розряду і молекулами та атомами, що знаходяться в метастабільних енергетичних станах. В результаті плазмохімічних реакцій утворювались ексиплексні молекули моногалогенідів металів і моногалогенідів інертних газів, які спонтанно розпадались в X, A-енергетичні стани з випромінюванням системи відповідних смуг у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру [122]. В ході проведених експериментальних досліджень були встановлені спектральні та інтегральні характеристики випромінювання низькотемпературної плазми бар'єрного розряду атмосферного тиску на двох та багатокомпонентних сумішах парів дигалогенідів металів з газами (азотом, ксеноном, криптоном, гексафторидом сірки і гелієм) [123-128]. Була також виявлена можливість одночасного випромінювання в декількох спектральних діапазонах та їх перемикання при зміні температури і частоти накачки робочих сумішей газорозрядної плазми [123, 124]. Виявлено нову закономірність у фізико-хімічних процесах деградації та відновлення компонентного складу в газорозрядній плазмі на сумішах парів дигалогенідів металів з інертними газами високочастотного бар'єрного розряду з синусоїдальним режимом накачки. В такому режимі накачки спостерігається значно більша деградація компонентного складу в порівнянні з газорозрядною

плазмою, що створювалась при імпульсно-періодичному режимі накачки бар'єрного розряду на досліджуваних сумішах з частотою слідування імпульсів напруги в діапазоні 1–12 кГц [122-124].

Було також показано, що з підвищенням концентрації дигалогенідів металів відбувається збільшення яскравості випромінювання ексиплексних молекул, досягнення максимуму яскравості, і в подальшому її зменшення. Процес, який є відповідальним за спад інтенсивності випромінювання – це гасіння верхнього робочого стану (В-стан) ексиплексних молекул моногалогенідів металів і моногалогенідів інертних газів, молекулами дигалогенідів металів [125,128]. Окрім того, з'ясовано вплив параметрів газорозрядної плазми на процеси одночасного утворення ексиплексних молекул у видимому, ультрафіолетовому та інфрачервоному діапазонах в газорозрядній плазмі високочастотного бар'єрного розряду з синусоїдальним режимом накачки на сумішах парів диброміду ртуті з ксеноном, криптоном і гелієм та імпульсно-періодичним режимом накачки на сумішах парів диброміду ртуті з елегазом, азотом і гелієм. Встановлено оптимальні значення відношення напруженості електричного поля, що прикладена до плазмового проміжку до загальної концентрації компонент робочих сумішей парів диброміду ртуті з газами. Встановлено механізм підвищення потужності випромінювання в сумішах парів диброміду ртуті з елегазом і гелієм. Було показано, що при збудженні нестійких енергетичних станів молекул диброміду ртуті електронами газового розряду, які мають поріг збудження вищий за 7.9 еВ, утворюються молекули моноброміду ртуті в станах вищих В-стану (С-D - стани), які ефективно гасяться з передачею заселеності на В-стан. Виявлена можливість зміни спектрального складу випромінювання в ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонах в залежності від температури робочих сумішей та частоти слідування імпульсів накачки [122, 125, 126, 128-135].

Експериментальні та теоретичні дослідження, що проведені в процесі виконання наших досліджень були направлені на визначення ефективності процесів одночасного збудження двох і більше ексиплексних молекул, констант

швидкостей процесів зіткнень електронів з компонентами робочих сумішей газорозрядної плазми, знаходження способів підвищення ефективності збудження ексиплексних молекул та ресурсу роботи сумішей, створення нового потужного та ефективного ексиплексного джерела (ексилампи), що випромінює одночасно у ультрафіолетовому і видимому областях спектра.

3.2. Техніка експерименту та методика визначення параметрів і характеристик газорозрядної плазми на робочих сумішах ексиламп

Дослідження характеристик і параметрів плазми на основі робочих сумішах ексиплексних ламп (парів дигалогенідів металів з газами) проводилось в бар'єрному розряді (діелектрик - кварцове скло). Найбільш важливою характеристикою цього розряду є те, що умови отримання нерівноважної плазми можуть бути забезпечені при підвищених (атмосферних) тисках. У бар'єрному розряді це може досягатися більш простим шляхом, ніж при використанні інших альтернативних методів, наприклад, таких як розряди низького тиску, імпульсні розряди високого тиску або при інжекції електронного пучка високої енергії в газове середовище. Він забезпечує гнучкість щодо геометрії, робочих середовищ і параметрів плазми. За допомогою бар'єрного розряду, спочатку був отриманий озон, а надалі потужне когерентне інфрачервоне випромінювання CO₂ - лазера, а також некогерентне УФ, ВУФ і видиме випромінювання ексимерних і ексиплексних молекул [136, 137].

3.2.1. Газорозрядна кювета

Газорозрядні кювети виготовлялися з кварцових трубок (кварцове скло марки КУ-2). Зовнішній діаметр трубок з товщиною стінки 1 мм дорівнював 8.8 мм або 6 мм для досліджень оптичних характеристик випромінювання при

накачуванні робочих сумішей імпульсно періодичною напругою з тривалістю імпульсів 400-600 нс і синусоїдальною напругою, відповідно. В середині їх, по осі, був розташований молібденовий електрод діаметром 1-2 мм. Величина розрядного проміжку складала 2.4 мм або 1.5 мм. Зовнішній електрод був виготовлений з металевої сітки (нержавіюча сталь) з коефіцієнтом пропускання випромінювання ~ 0.7 або 0.9 . Він мав довжину 3 см. Робочий об'єм становив $\sim (0.35 - 1) \text{ см}^3$.

У торець кварцової трубки був встановлений капіляр з кварцу діаметром 1.5 мм, який служив для зменшення виносу парів диброміду ртуті з кювети у вакуумну газозмішувальну систему.

Для досліджень оптичних характеристик випромінювання при накачуванні робочих сумішей імпульсно-періодичною напругою з наносекундною тривалістю імпульсів ~ 30 нс використовувалася така ж конструкція газорозрядної кювети. Відмінність полягала лише в її розмірах. Зовнішній діаметр трубки довжиною 210 мм мав величину 10 мм. В середині трубки по осі розташовувався вольфрамовий електрод діаметром 2 мм. Міжелектродна відстань становила ~ 3 мм. На зовнішній поверхні кварцової трубки розміщувався електрод, виготовлений з металевої сітки з коефіцієнтом пропускання випромінювання 0.7 . Для з'єднання з системою газонаповнення на одній з її торцевій поверхні було приварено кран. В торець кварцової трубки вварювали кварцовий капіляр діаметром 1.5 мм, який служив для зменшення виносу парів диброміду ртуті з кювети у вакуумну газозмішувальну систему.

Для досліджень оптичних характеристик випромінювання при накачуванні робочих сумішей імпульсно-періодичною напругою з наносекундною тривалістю імпульсів ~ 30 нс використовувалася така ж конструкція газорозрядної кювети. Відмінність полягала лише в її розмірах. Зовнішній діаметр трубки довжиною 210 мм мав величину 10 мм. В середині трубки по осі розташовувався вольфрамовий електрод діаметром 2 мм.

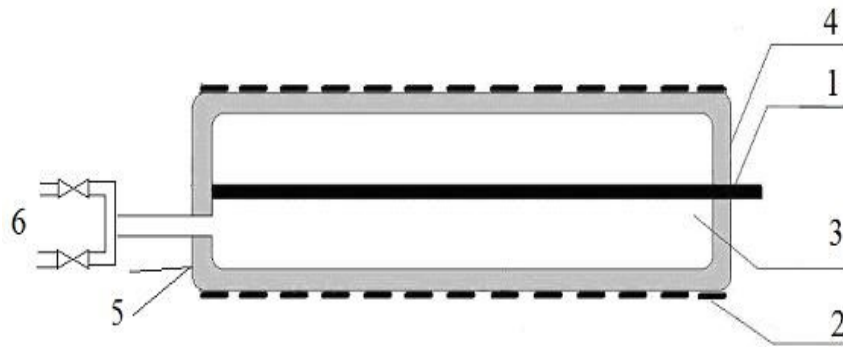


Рис.3.1 - Газорозрядна кювета: 1- внутрішній електрод, 2- зовнішній (сітковий) електрод, 3- зона розряду, 4- кварцове скло, 5-термопара, 6-вентилі системи відкачування і напуску газів [131].

Межелектродна відстань становила ~ 3 мм. На зовнішній поверхні кварцової трубки розміщувався електрод, виготовлений з металевої сітки з коефіцієнтом пропускання випромінювання 0.7. Для з'єднання з системою газонаповнення на одній з його торцевої поверхні був приварений кран.

3.2.2. Експериментальні установки

Дослідження характеристик бар'єрного розряду здійснювалися за допомогою двох експериментальних установок, блок-схеми яких представлено на рис. 3.2, 3.3.

Конструктивні елементи установок виконані з урахуванням особливостей умов експерименту з розрядом, який формується в сумішах парів диброміду ртуті і газів при подачі на робочі електроди високовольтної імпульсно-періодичної напруги або синусоїдальної напруги з частотами слідування 1-20 кГц і 120 кГц, відповідно, випромінюванням електромагнітних завад в діапазоні (5Гц - 150 МГц), парами солі і газами робочих газових сумішей при тисках 70-200 кПа.

Основними вузлами першої експериментальної установки (рис.3.2) є: газорозрядна кювета (ГК), система вакуумної відкачки і газонаповнення (СОН), генератор високовольтної напруги (ГВН), а також системи реєстрації оптичних

та електричних характеристик розряду. Генератор дозволяє отримувати на виході імпульси з регульованою амплітудою напруги в діапазоні 3-10 кВ і тривалістю 400-600 нс; частота слідування імпульсів $f=3000-20000$ Гц. Система реєстрації складається з: дифракційного монохроматора СД 7 (решітка 600 штр./мм, роздільна здатність системи реєстрації становила 2.4 нм), фотоприймачів (ФП) - ФЕУ-106 і 14ЕЛУ-ФС, підсилювача електричних сигналів (У) - У5-9, самописця (СП) - КСП-4, цифрового вольтметра (В) - Щ-43000, осцилографа (О) - С1-72 (або С7-10А), пояса Роговського (ПР), вимірювача потужності випромінювання (ІМ) - Кварц -01 і світлофільтра (Ф) - СЗС-16.

Друга експериментальна установка (рис.3.3) була призначена для дослідження синусоїдальних оптичних і електричних сигналів високої частоти. Основними вузлами її є: генератор високовольтної напруги синусоїдальної форми, монохроматора - Jobin Yvon FHR 1000 (решітка 2400 штр./мм, спектральне розділення системи реєстрації складало 0.08 нм), фотоприймач - високошвидкісна ССД твердотільна матриця, персонального комп'ютера, цифрового осцилографа - LeCroy WaveRunner6100А і вимірювача потужності - Newport 1918 С. Генератор дозволяв змінювати амплітуду і частоту напруги синусоїдальної форми до 7 кВ і 130 кГц, відповідно.

3.2.3. Система реєстрації оптичних та електричних характеристик

Система реєстрації випромінювання розрядів дозволяла проводити спектральні дослідження, залежностей інтенсивності випромінювання спектральних смуг і ліній від компонентного складу робочих газових сумішей, а також часових характеристик випромінювання бар'єрних розрядів і їх параметрів накачування; визначати потужність випромінювання в абсолютних одиницях.

При дослідженні оптичних характеристик імпульсно-періодичного бар'єрного розряду (рис. 3.2) випромінювання плазми було направлено на лінзу (Л) через діафрагму Д1 на вхідну щілину монохроматора СД-7. Воно

аналізувалося в спектральному діапазоні 250-800 нм і реєструвалося фотоелектронним помножувачем ФЕУ-106. Електричний сигнал з фотопомножувача надходив на вхід підсилювача У5 - 9 і реєструвався самописцем КСП-4 або цифровим вольтметром Щ-4300. Калібрування чутливості системи реєстрації у відносних одиницях в цьому спектральному діапазоні проводилася за допомогою еталонної водневої лампи ДВС-25 і вольфрамової лампи СІ 8-200 при температурі вольфрамової смуги $T = 2173$ К.

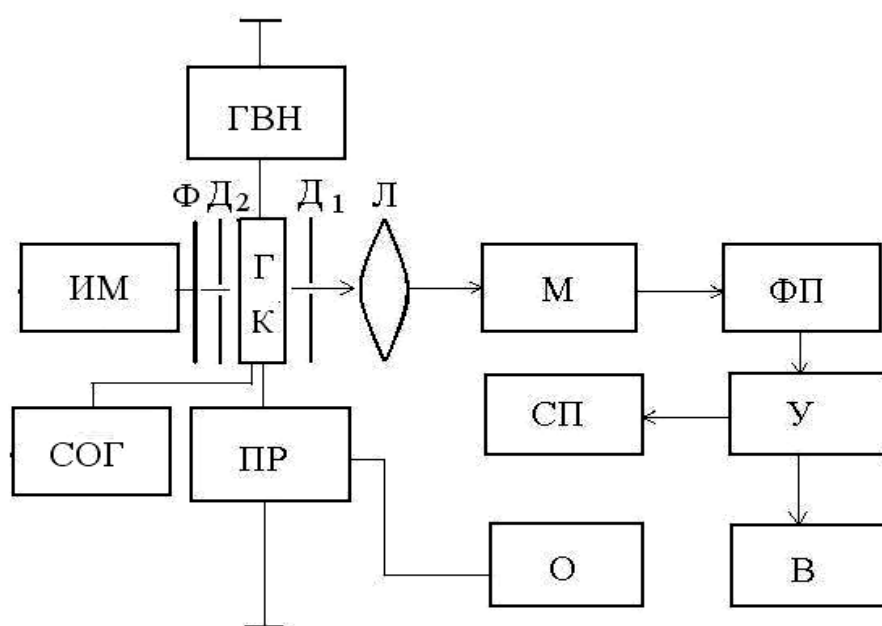


Рис.3.2 - Блок схема експериментальної установки:

ГК - газорозрядна кювета, ГВН - генератор високовольтної напруги імпульсно періодичної форми, М- монохроматор, ФП - фотоприймач, У - підсилювач, СП - самописець, В - вольтметр, О - осцилограф, ПР-пояс Роговського, СОГ- система вакуумної відкачки і газонаповнення, ІМ-вимірник потужності, Л, Д1, Д2, Ф- лінза, діафрагми і фільтр відповідно [132].

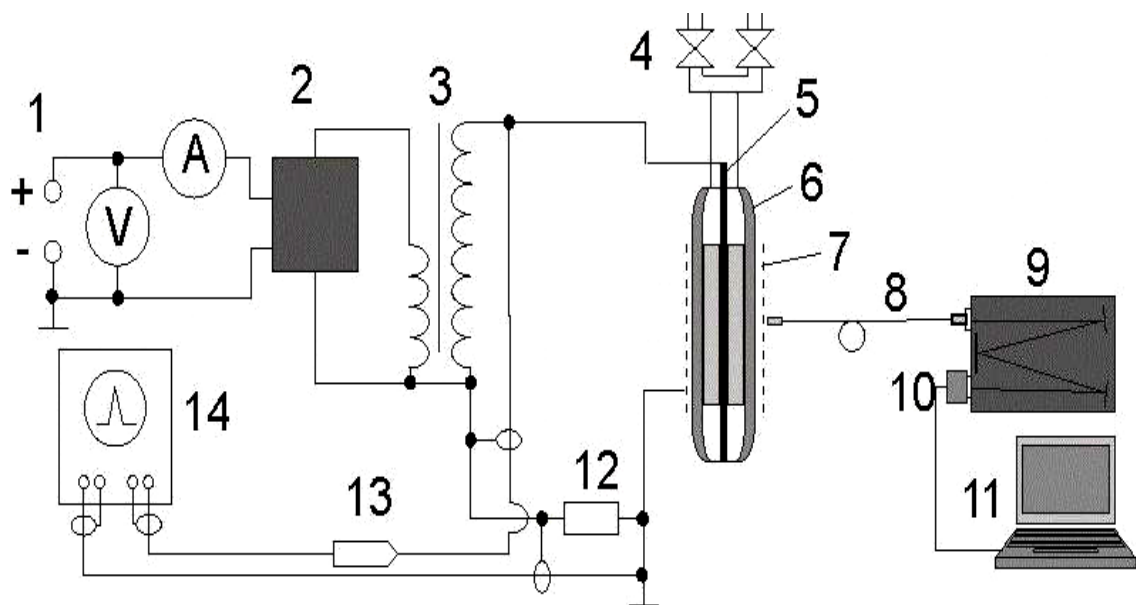


Рис.3.3 - Система реєстрації оптичних та електричних характеристик в режимі накачки робочих сумішей з синусоїдальною формою напруги: 1 – джерело постійного струму, 2 – генератор, 3 – високовольний трансформатор, 4 – система відкачки і напуску газів, 5 – електрод, 6 – кварцова трубка, 7 – сітка (зовнішній електрод), 8 – оптичне волокно, 9 – монохроматор, 10 – CCD детектор, 11 – персональний комп’ютер, 12 – шунт, 13 – дільник напруги, 14 – цифровий осцилограф [138].

Відносна помилка вимірів оптичних характеристик імпульсно - періодичного бар'єрного розряду не перевищувала наведеної помилки вимірювального приладу цифрового вольтметра Щ-4300 і становила 1%.

При дослідженні часових характеристик випромінювання замість фотоелектронного помножувача ФЕУ-106 застосовувався електронний лінійний помножувач 14 ЕЛУ-ФС, який забезпечував часову роздільну здатність сигналу 2.5 нс. Електричний сигнал з нього подавався на широкосмуговий осцилограф С7-10А або С1-72, по кабелю з хвильовим опором 50 Ом. За допомогою цього осцилографа досліджувалися також амплітудні і часові характеристики імпульсів накачування (амплітуду імпульсів напруги, яка прикладалася до газорозрядної кюветі і амплітуду розрядного струму). В якості первинних перетворювачів сигналу застосовувалися калібровані ємнісний дільник напруги і пояс Роговського.

Відносна помилка досліджень часових характеристик випромінювання становила величину 10%.

Середня потужність випромінювання вимірювалася за допомогою приладу «Кварц-01». Оптичний сигнал після проходження діафрагми Д2 площею 0.25 см² потрапляв на світлофільтр СЗС-16 з максимумом пропускання на довжині хвилі $\lambda = 500$ нм, після чого він прямував на вимірювальну голівку приладу, яка знаходилася на відстані 10 см від діафрагми. Потужність, що випромінюється всією поверхнею кювети, визначалася з виразу $P_{\text{випр.}} = \Omega_0 \cdot P_{\text{пр.}} / \Omega_{\text{пр.}}$, де $P_{\text{випр.}}$ - потужність, що реєструється фотоприймачем; Ω_0 - еквівалентний тілесний кут (для циліндричної поверхні його значення становить π^2); $\Omega_{\text{пр.}} = S_{\text{пр.}} / L_0^2$ - тілесний кут фотоприймача, $S_{\text{пр.}}$ - площа віконця фотоприймача; L_0 - відстань, на якій розташований фотоприймач від джерела випромінювання.

Відносна помилка вимірювань потужності випромінювання становила величину 6%, в яку входили: відносна помилка приладу «Кварц-01», відносна помилка у визначенні площі фотоприймача і відстані на якому розташований фотоприймач від джерела випромінювання.

При дослідженні характеристик синусоїдального бар'єрного розряду, який запалювався від напруги синусоїдальної форми (рис. 3.3) випромінювання аналізувалося в спектральному діапазоні 200-740 нм. Випромінювання з кювети потрапляло на вхідну щілину монохроматора Jobin Yvon FHR 1000 після проходження оптичного кварцового волокна і реєструвалося високошвидкісним ССД детектором "Spectrum ONE", який охолоджувався рідким азотом. Сигнал з ССД детектора потрапляв на персональний комп'ютер. Обробка спектрів здійснювалася за допомогою програми Spectrum Analyzer 1.5. Часові характеристики реєструвалися цифровим осцилографом LeCroy Wave Runner 6100A, сенсорами служили високовольтний дільник Tetronix P6015A та малоіндуктивний п'ятидесятиомний резистор ТВО для вимірювання амплітуди напруги і струму, відповідно. Середня потужність реєструвалася вимірювачем потужності Newport 1918 C. Сенсорна голівка 918D-UV вимірювача потужності розташовувалася на відстані 40 см від газорозрядної кювети.

3.2.4. Система вакуумної відкачки і газонаповнення

Система вакуумної відкачки і газонаповнення (СОГ) призначена для відкачування газорозрядної кювети (ГК), а також наповнення її сумішами газів. Блок - схеми СОГ відрізнялися лише окремими елементами. На рис. 3.4 представлена типова блок - схема СОГ. У неї входять: форвакуумний насос типу 2 НВР-5ДМ або Edwards XDS-5, вентилі, редуктори, мембранні зразкові манометр і вакуумметр або ємнісний датчик тиску TPR-280, балони з газами і буферний об'єм, який використовується для напуску газів малих парціальних тисків (<133 Па). Напуск газів в ГК здійснюється після відкачування всієї системи до тиску $1.3 \cdot 10^{-1}$ Па.

3.2.5. Контрольні експерименти

Контрольні експерименти проводилися з метою визначення працездатності експериментальної установки для вимірювань, оптичних, електричних і часових характеристик системи реєстрації. З контрольних експериментів було проведено з'ясування діапазону амплітуд напруг, при яких запалювався газовий розряд. Вони полягали в наступній процедурі. Газорозрядна кювета знегажувалась у вакуумі $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па шляхом нагрівання до 200 °С протягом однієї години і заповнювалася гелієм "високої" чистоти (ГОСТ 1021) до тиску 121.6 кПа. На електроди кювети подавалося імпульсно-періодична напруга амплітудою 6 - 10 кВ з частотою проходження імпульсів 6000 Гц. При запалюванні розряду візуально спостерігається однорідний поперечний розряд рожевого кольору.

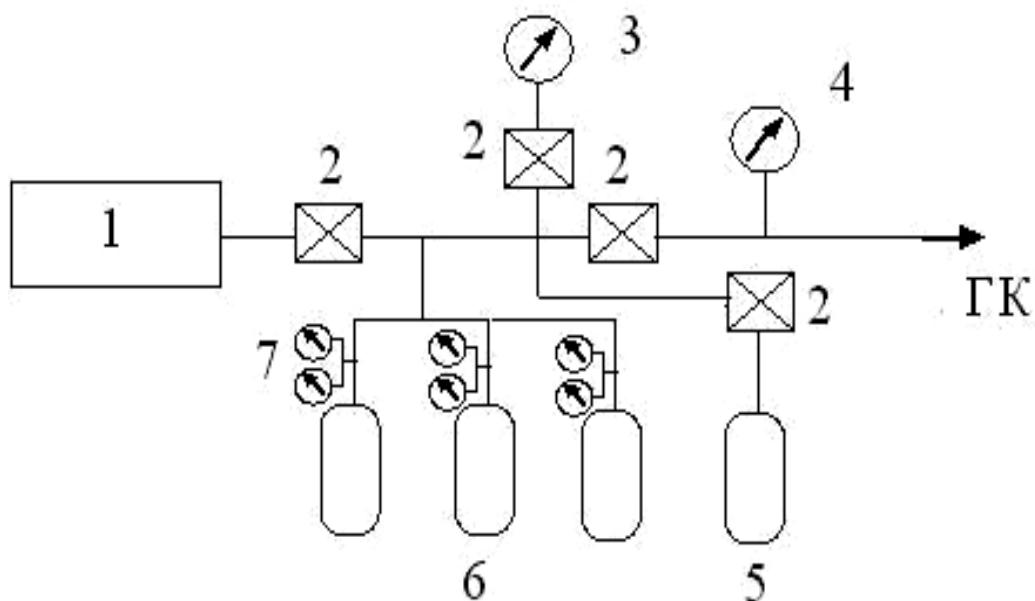


Рис.3.4 - Блок схема системи вакуумної відкачки і газонаповнення:
 1 -насос, 2 - вентилі, 3 - вакуумметр, 4 - манометр, 5- буферний об'єм,
 6 - балони з газами, або із сумішами газів 7- редуктори, ГК - газорозрядна кювета.

Для дослідження працездатності системи реєстрації імпульсних оптичних і електричних сигналів використовувалися імпульси випромінювання і струму розряду азотного лазера ЛГИ-21, паспортні дані якого відомі. Для цього імпульси випромінювання азотного лазера ($\lambda = 337$ нм) після ослаблення нейтральним фільтром подавалися на вхідну щілину монохроматора СД-7, який попередньо був налаштований на цю довжину хвилі; імпульси струму активного елементу лазера реєструвалися поясом Роговського. На рис. 3.6 а, б представлені результати вимірювань. Вони збігаються з паспортними даними в межах похибки 10 %.

Для визначення діапазону лінійної зміни струму фотодетекторів (ФЕУ, ЕЛУ) при зміні оптичного сигналу нами проводився експеримент, який полягав у тому, що випромінювання азотного лазера ЛГИ-21 прямувало на вхідну щілину монохроматора і його потужність лінійно змінювалася. Експеримент виявив лінійну зміну вихідного сигналу в межах десятикратної зміни потужності випромінювання лазера.

У зв'язку з тим, що спектральна чутливість фотоелектронного помножувача ФЕУ-106 змінюється залежно від довжини хвилі оптичного сигналу, було проведено калібрування системи реєстрації оптичних сигналів в спектральному діапазоні 200-900 нм.

Результати калібрування системи реєстрації оптичних сигналів в спектральному діапазоні 200-900 нм представлені на рис. 3.6.

Калібрування пояса Роговського проводилася так. У ланцюг навантаження генератора Г5-15 під'єднувався малоіндуктивний резистор 50 Ом марки ТВО. Обшивка кабелю генератора проходила через вільний простір пояса Роговського. Імпульс напруги з пояса Роговського подавався на осцилограф С1-72 або С7-10 А. За відомим опором резистора і амплітуди напруги, яка прикладена до нього, і амплітуди осцилограми визначали значення амплітуди струму в електричному ланцюзі. Чутливість пояса Роговського в підсумку склала значення 5.35×10^{-2} В/А.

Також проводилася калібрування системи реєстрації установки дослідження синусоїдальних сигналів високої частоти. Вона проводилася за допомогою еталонної дейтерієвої і вольфрамової ламп по відносній інтенсивності в області 200-400 нм і 400-900 нм відповідно.

3.2.6. Теоретичний метод встановлення характеристик та параметрів плазми

Параметрами та характеристиками газорозрядної плазми є функції розподілу електронів за енергіями, середньої енергії, температури, швидкості дрейфу та концентрації електронів, а також ефективності пружних і непружних процесів зіткнень електронів з компонентами робочих сумішей, питомих втрат потужності розряду на процеси: збудження, іонізацію, прилипання і пружне розсіяння електронів на атомах і молекулах, які входять до складу робочих сумішей плазми. Вимірювання таких параметрів і характеристик плазми при атмосферних тисках досліджуваних сумішей

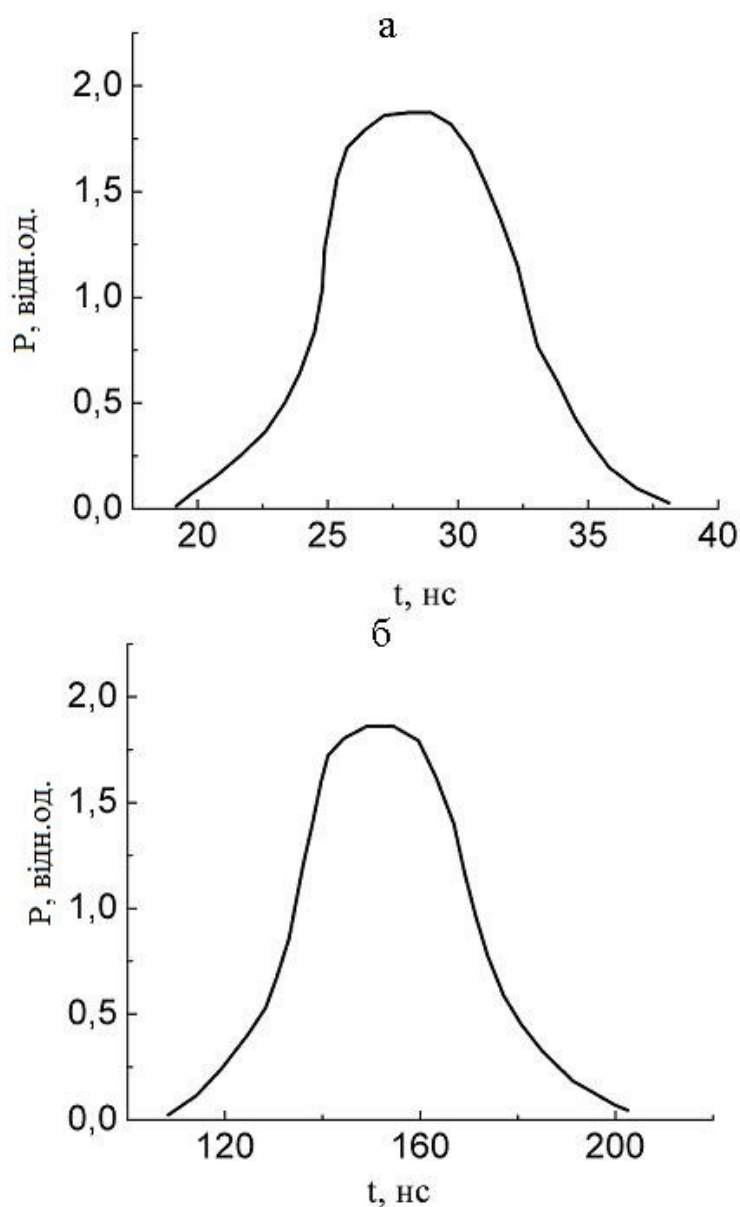


Рис.3.5 - а) Осцилограма імпульсу випромінювання лазера ЛГІ-21, б) Осцилограма імпульсу струму лазера ЛГІ-21.

представляє складне в методичному і технічному плані завдання [139]. У зв'язку з цим, нами використовувався теоретичний метод для їх встановлення [140]. Відповідно до даного методу, параметри і характеристики плазми газового розряду визначалися на підставі відомої функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ). Для визначення ФРЕЕ використовується кінетичне рівняння Больцмана для квазістаціонарних функції розподілу електронів за енергіями [140-142].

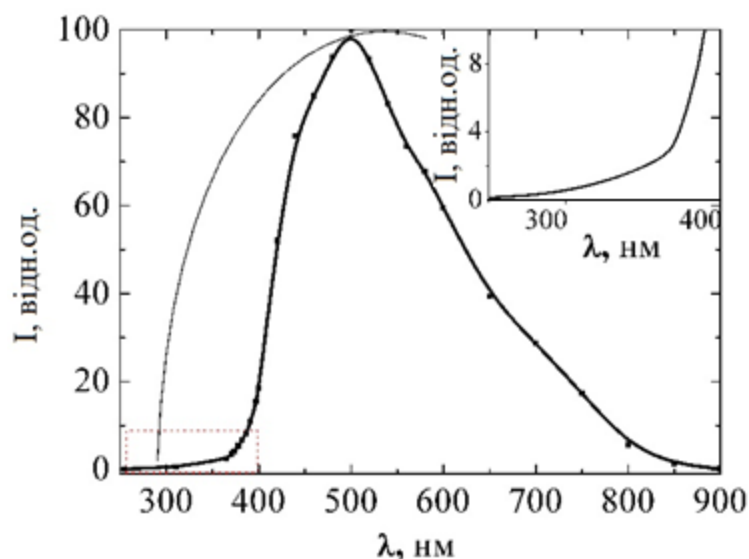


Рис.3.6 - Графік калібрування оптичної системи реєстрації випромінювання.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{e}{m} \cdot \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = C[f], \quad (3.1)$$

де f - функція розподілу електронів в шестивимірному фазовому просторі, \mathbf{v} - координати швидкостей, e - елементарний заряд, m - маса електрона, \mathbf{E} - напруженість електричного поля, $\nabla_{\mathbf{r}}$ - оператор градієнта координат, $\nabla_{\mathbf{v}}$ - оператор градієнта швидкості, C - представляє швидкість зміни ФРЕЕ внаслідок зіткнень.

Рівняння Больцмана (3.1) для квазістаціонарної функції розподілу електронів за енергіями застосовувалися для експериментальних умов, при яких плазмове середовище є просторово однорідним, характеризується постійністю складу компонент і знаходиться в електричному полі, напруженість якого не змінюється за час встановлення функції розподілу електронів за енергіями [140, 141]. Ці експериментальні умови забезпечуються в наших експериментах (п.3. 3).

Розрахунки функції розподілу електронів за енергіями, а також параметрів плазми проводились з використанням відомої вільно розповсюджуваної в Інтернеті програми "BOLSIG +" [142].

Результати чисельного розрахунку середніх енергій електронів дозволяють визначити їх температуру в газорозрядній плазмі з відомої формули [140]:

$$\varepsilon = 3/2 \cdot kT, \quad (3.2)$$

де ε - енергія електронів, k - постійна Больцмана, T - температура в градусах Кельвіна.

Концентрація електронів (N_e) розраховувалася за формулою [1]:

$$N_e = j/e \cdot V_{др.}, \quad (3.3)$$

де j -щільність струму в розряді, e -заряд електрона, $V_{др.}$ - швидкість дрейфу електронів.

Швидкість дрейфу електронів визначалася з виразу [140]:

$$V_{др.} = \mu_e \cdot E, \quad (3.4)$$

де μ_e -рухливість електронів, E -напруженість поля на плазмі.

Напруженість поля на плазмі E розраховувалася за формулою:

$$E = U_{пл.}/d, \quad (3.5)$$

$U_{пл.}$ -напруга на плазмі, d -розрядний проміжок.

У свою чергу напруга на плазмі оцінювалося з виразу:

$$U_{пл.} = U \cdot C_{дл.}/(C_{пл.} + C_{дл.}), \quad (3.6)$$

де U - амплітуда імпульсу напруги прикладеної до електродів випромінювача, $C_{\text{дл.}}$ - ємність діелектрика, $C_{\text{пл.}}$ - ємність плазмового проміжку.

3.3. Результати з досліджень оптичних характеристик та параметрів ексиламп на основі газорозрядної плазми на суміші парів дйодиду ртуті з гелієм, азотом та ксеноном

Газорозрядна плазма на суміші парів дйодиду ртуті з газами є робочим середовищем ексиплексних джерел когерентного і спонтанного випромінювання (лазери і ексилампи) в фіолетово-синьому спектральному діапазоні з довжинами хвиль в максимумі інтенсивності $\lambda=441.4, 443, 444, 445$ нм [143-150]. Такі джерела можуть бути застосовані в наукових дослідженнях, фотоніці, біотехнології, медицині, у виробництві газорозрядних індикаторних панелей, а також в ефективному світовому керуванні процесами фотосинтезу, росту та розвитку рослин і фітоценозу [151-154]. Ексилампи, на відміну від наявних люмінесцентних ламп, а також теплових джерел володіють рядом переваг, а саме спектром випромінювання. До 90% і більше від загальної потужності випромінювання може бути зосереджено в відносно вузькій (≤ 10 нм на піввисоті) спектральній смузі ексиплексної молекули моно йодиду ртуті. При цьому, питомі потужності випромінювання переважають величини, що характерні для ламп низького тиску на резонансних переходах атомів [137, 148, 150, 151]. За останнє десятиліття значного практичного поширення в синьо-фіолетовій спектральній області набули світлодіодні лампи, які мають більшу світловіддачу серед джерел світла (~ 100 люмен/Вт). Однак при використанні потужних (>100 Вт) світлодіодних ламп завдяки необхідності охолодження їх (щоб не було втрати їх працездатності) застосування їх обмежене [155]. Такого обмеження не має у ексиламп видимого спектрального діапазону, оскільки у них є можливість масштабування випромінюючої поверхні без зміни питомих енергетичних характеристик [150,151].

3.3.1. Оптичні характеристики газорозрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з гелієм, ксеноном та азотом

Оптичні характеристики газорозрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з гелієм такі як спектральні, інтегральні, часові та енергетичні досліджувались на експериментальній установці опис, якої представлено в пункті 3.2.

Дослідження проводилися в двохкомпонентній суміші парів дийодиду ртуті (HgI_2) і гелію (He) і в трьохкомпонентних сумішах $\text{HgI}_2:\text{N}_2:\text{He}$ та $\text{HgI}_2:\text{Xe}:\text{He}$. Парціальний тиск парів дийодиду ртуті та гелію в експериментах змінювалося в межах 2 - 1000 Па та 100-200 кПа, відповідно, парціальний тиск азоту змінювався в межах 0.5-5 кПа та парціальний тиск ксенону змінювався в діапазоні (0-7) кПа. Парціальний тиск гелію в потрібній суміші в експериментах складав одне й те саме значення, воно було вибрано оптимальним, при якому досягалася максимальна потужність випромінювання для подвійної суміші $\text{HgI}_2:\text{He}$.

Відразу після ініціації бар'єрного розряду атмосферного тиску спостерігався філаментарний режим горіння БР, набір мікророзрядів конусоподібної форми з вершиною на металевому електроді і основою на внутрішній поверхні кварцової трубки випромінювача. Колір розряду в початковій стадії (перших 30 с) визначається буферним газом гелієм, а саме рожевим кольором. У наступний період часу розряд горів синім кольором. При цьому, спостерігався в основному дифузний і однорідний характер розряду, число філаментів різко зменшувалось, і їх число не переважало трьох, помітно згладжується контраст яскравості в об'ємному розряді (світіння по довжині трубки має однорідний характер, а по радіусу - більш яскраве на поверхні внутрішнього електрода) . Товщина розрядної області і довжина горіння розряду становили 0.013 м і 0.20 м, відповідно.

Характерний спектр випромінювання при частоті слідування імпульсів $f=18$ кГц та амплітудою іпульса напруги 23 кВ для сумішей, як дийодиду ртуті

з гелієм, так і для дийодиду ртуті з азотом, ксеноном і гелієм наведено на рис.3.7. В цьому випадку спостерігалось тільки випромінювання системи електронно-коливальних смуг на переході $B^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$, $v'=0-5$, $v''=9-19$ ексиплексних молекул монойодиду ртуті (HgI^*) з максимумом випромінювання на довжині хвилі $\lambda=444$ нм, крутим зростанням інтенсивності з боку довгохвильового ділянки і повільного спаду в короткохвильовій області. Для суміші з азотом при знижених частотах слідування імпульсів накачки (1000 Гц) поряд з випромінюванням спектральних смуг молекул HgI^* ($\lambda_{\text{макс.}}=444$ нм) спостерігаються малоінтенсивні спектральні смуги другої позитивної системи азоту, а саме перехід, ($\lambda = 337$ нм, $\lambda = 357$ нм, $\lambda = 380$ нм) і спектральні лінії гелію, переходи $2p^3P$ перехід, ($\lambda = 337$ нм, $\lambda = 357$ нм, $\lambda = 380$ нм) і спектральні лінії гелію, переходи $2p^3P$ та $2p^3P_0^0-3d^3D_{3,2,1}$ ($\lambda=706$ нм, $\lambda=587$ нм); а для суміші з ксеноном при знижених частотах проходження імпульсів накачки (1000 Гц) разом з системою спектральних смуг переходу $B \rightarrow X$ монойодиду ртуті спостерігається спектральна лінія атома ксенону $\lambda = 823$ нм, перехід $6s-6p$, а також лінії ксенону $6s-7p$ ($\lambda=462$ нм) і $6s-7p$ ($\lambda=467$ нм). Розшифровка спектрів випромінювання проводилася за довідковими даними робіт [156,157].

Результати досліджень інтегральних характеристик (залежності середньої потужності випромінювання від парціальних тисків буферного газу гелію і парів дийодиду ртуті), а також часу роботи джерела випромінювання на одній порції робочої суміші представлені на рис.3.8 -3.11.

Для суміші парів дийодиду ртуті, азоту і гелію інтегральні характеристики представлені на рис. 3.12 і 3.13.

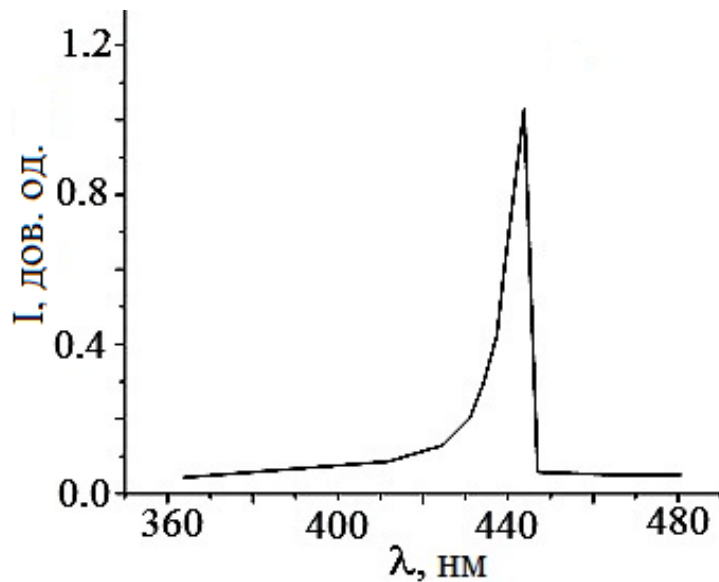


Рис.3.7 - Спектр випромінювання газорозрядної плазми в сумішах парів дийодиду ртуті з гелієм, азотом і ксеноном при співвідношенні компонент: $\text{HgI}_2:\text{He} = 100 \text{ Па}: 160 \text{ кПа}$, $\text{HgI}_2: \text{N}_2: \text{He} = 100 \text{ Па}: 1 \text{ кПа}: 170 \text{ кПа}$ та $\text{HgI}_2: \text{Xe}: \text{He} = 100 \text{ Па}: 1 \text{ кПа}: 170 \text{ кПа}$ [143, 149,158-160].

Для суміші $\text{HgI}_2:\text{He}$ максимальна середня потужність випромінювання 0.6 Вт досягається при парціальних тисках гелію та парів дийодиду ртуті 170 кПа та 100 Па відповідно (рис.3.8 і 3.9). Для суміші $\text{HgI}_2: \text{N}_2: \text{He}$ середня потужність випромінювання менша. Вона досягає максимального значення 0.28 Вт при парціальних тисках парів дийодиду ртуті, азоту і гелію 100 Па, 1 кПа і 170 кПа відповідно (рис.3.12).

Для всіх сумішей спостерігається характерна закономірність збільшення потужності випромінювання з ростом парціальних тисків компонент суміші, досягнення максимуму і надалі зменшення її зі збільшенням парціального тиску. Для залежності потужності випромінювання від числа імпульсів (рис. 3.10, рис.3.13) характерно, що для суміші парів дийодиду ртуті і гелію спостерігалось досягнення максимального значення пізніше за часом, ніж для суміші дийодиду з азотом і гелієм.

Результати досліджень часових характеристик газорозрядної плазми наведені на рис. 3.11 та рис. 3.14. Імпульси струму мали різну полярність. Амплітуда і тривалість імпульсів струму становить 250 А і 150 нс, відповідно. Форма їх викликана перезарядкою ланцюга "діелектрик-плазма".

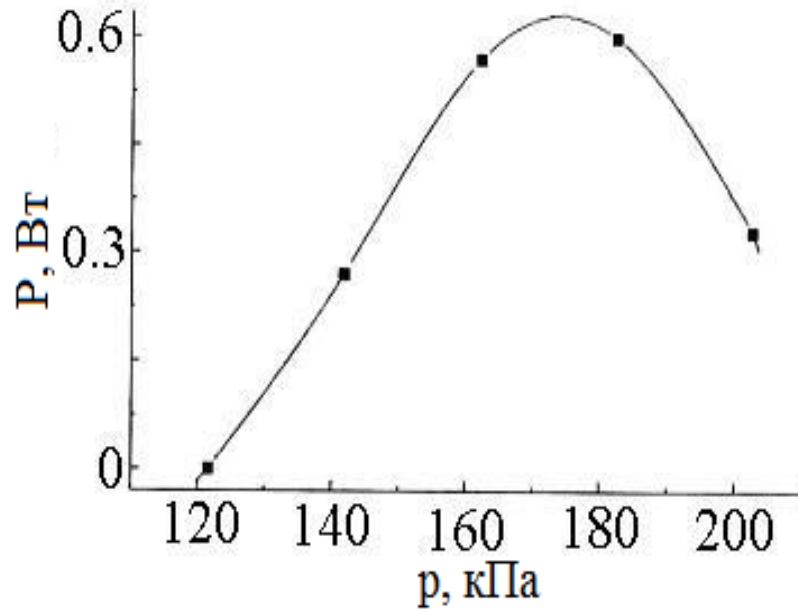


Рис.3.8 - Залежність середньої потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI* від парціального тиску: гелію при парціальному тиску парів дийодиду ртуті 100 Па [143].

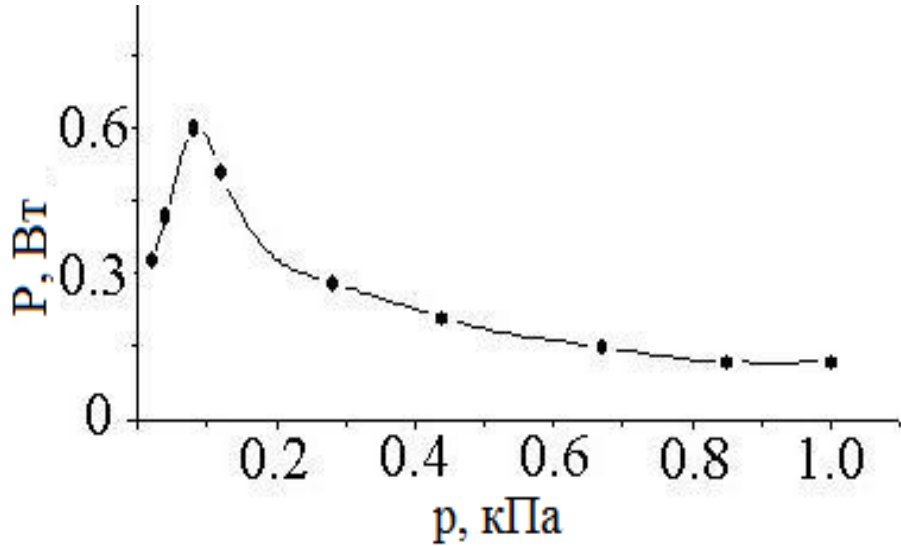


Рис.3.9 - Залежність середньої потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI* від парціального тиску парів дийодиду ртуті при парціальному тиску гелію 170 кПа [143].

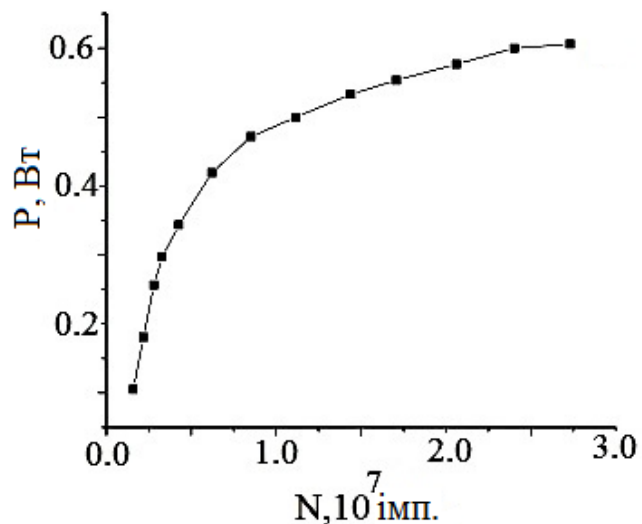


Рис.3.10 - Залежність середньої потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI* від загального числа імпульсів для суміші HgI₂: He = 100 Па: 160 кПа [143].

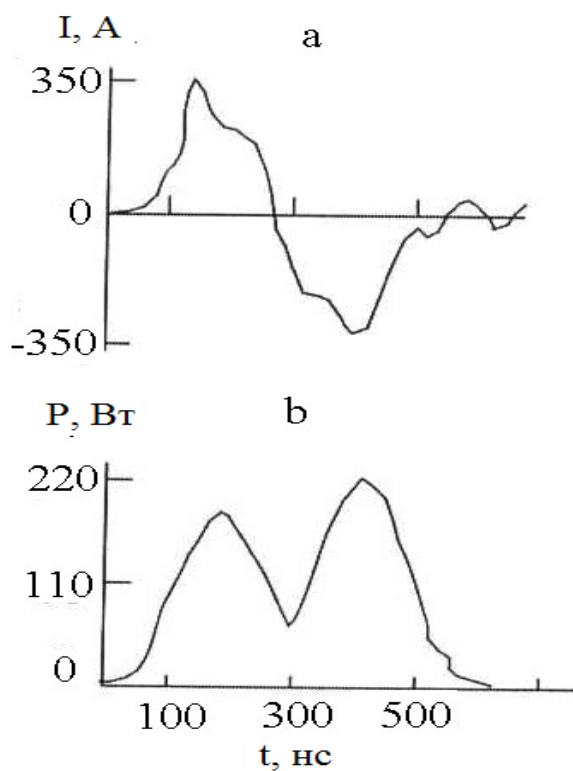


Рис.3.11 - Осцилограми: імпульсів струму розряду (а) та потужності випромінювання (б) для суміші HgI₂: He = 100 Па: 160 кПа [143].

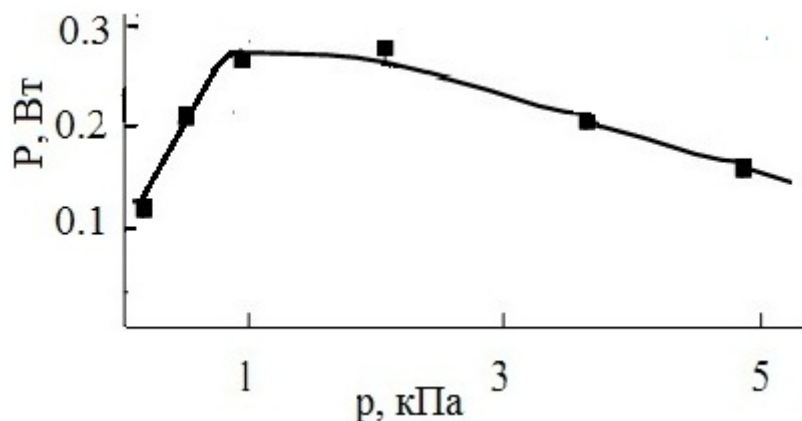


Рис.3.12. - Залежність середньої потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI* від парціального тиску азоту [149].

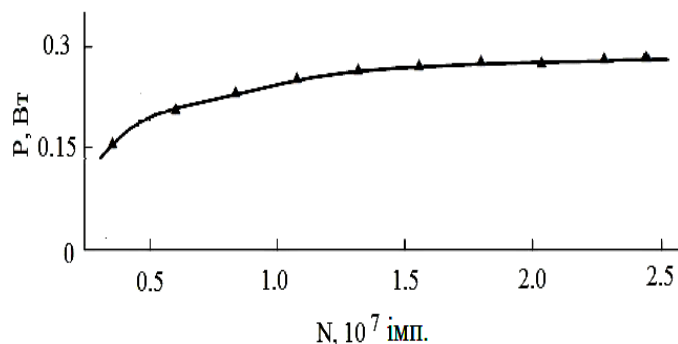


Рис.3.13 - Залежність середньої потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI* від загального числа імпульсів накачки [149].

Імпульси випромінювання однакової полярності (рис.3.11а б та рис.3.14 а б). Тривалість імпульсів випромінювання на напіввисоті становила ~ 150 нс. Звертає на себе увагу те, що амплітуда другого імпульсу випромінювання вища, ніж першого, в той же час амплітуда струму другого імпульсу має меншу амплітуду в порівнянні з першим. Похибка і відтворюваність результатів вимірювань становили 10% і 90% відповідно.

З ростом частоти слідування імпульсів накачки середня потужність випромінювання газорозрядної плазми збільшується лінійно аж до частоти 20 кГц.

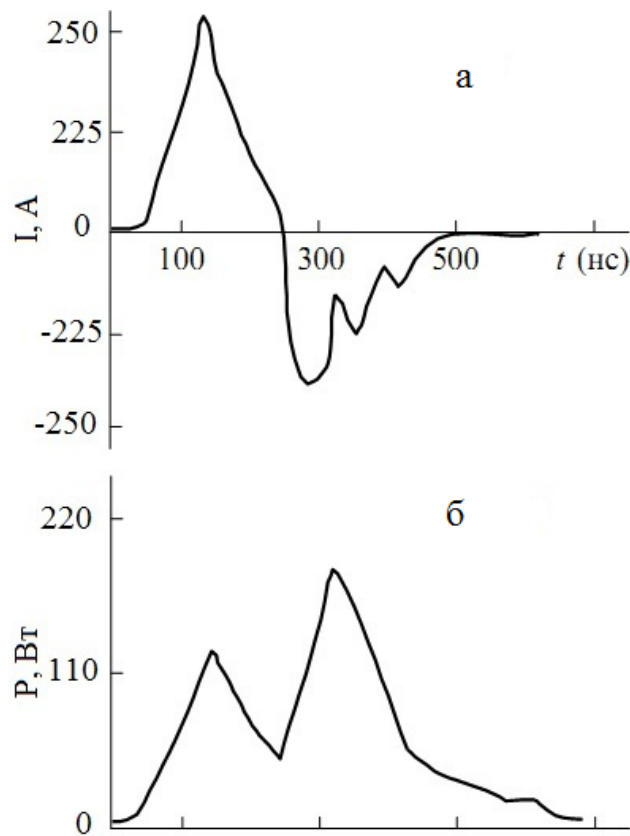


Рис. 3.14 - Осцилограми: імпульсів струму розряду та потужності випромінювання відповідно. Суміш HgI_2 : N_2 : He = 100 Па: 1 кПа: 170 кПа. Амплітуда імпульсів напруги і частота слідування рівні 23 кВ і 18 кГц відповідно [149].

У дослідженнях оптичних характеристик газорозрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті, ксенону і гелію (HgI_2 : Xe : He) парціальний тиск ксенона змінювався в межах (0 - 7) кПа, а для парів HgI_2 і гелію він становив величину 100 Па і 170 Па, відповідно. Парціальні тиски парів дийодиду ртуті і гелію були обрані на підставі експериментальних даних для суміші парів дийодиду ртуті і гелію такими, при яких досягалася максимальна потужність випромінювання (рис.3.8, 3.9).

Відразу після ініціації бар'єрного розряду атмосферного тиску спостерігався філаментарний режим горіння БР, набір мікророзрядів конусоподібної форми з вершиною на металевому електроді і основою на внутрішній поверхні кварцової трубки випромінювача. Колір розряду в початковій стадії (перших 30 с) визначався буферним газом гелієм, а саме

рожевим кольором. У наступний період часу розряд горів фіолетово-синім кольором. При цьому спостерігався в основному дифузний і однорідний характер розряду, число філаментів різко зменшилося, і їх число не перевищувало трьох, помітно згладжується контраст яскравості в об'ємному розряді (світіння по довжині трубки має однорідний характер, а по радіусу - більш яскраве на поверхні внутрішнього електрода). Товщина розрядної області і довжина горіння розряду становили 0.013 м і 0.20 м відповідно.

Результати досліджень залежності середньої потужності випромінювання від парціальних тисків ксенону, а також залежність цієї потужності випромінювання від числа імпульсів накачування представлені на рис.3.15. В суміші HgI_2 : Xe: He максимальна середня потужність випромінювання має більше значення, а саме 0.8 Вт при парціальних тисках парів дийодиду ртуті, ксенону і гелію 100 Па, 1 кПа і 170 кПа відповідно, що на 33% більше ніж для суміші парів дийодиду ртуті та гелію (рис.3.8). Спостерігається характерна закономірність збільшення середньої потужності випромінювання з ростом парціального тиску ксенону, досягнення максимуму і надалі зменшення її зі збільшенням парціального тиску (рис.3.16). Для залежності потужності випромінювання від числа імпульсів накачування (рис. 3.16) характерно, що для суміші парів дийодиду, ксенону і гелію спостерігалось досягнення максимального значення раніше за часом, ніж для суміші парів дийодиду ртуті з гелієм (рис. 3.10).

Осцилограми: імпульсів струму розряду і потужності випромінювання наведені на рис.3.17 а, б. Імпульси струму різної полярності, їх амплітуда і тривалість мали ті ж величини, що і в бінарній суміші (рис.3.11а). Форма їх викликана перезарядкою ланцюга "діелектрик-плазма". Імпульси випромінювання однакової полярності (рис.3.17 б). Тривалість імпульсів випромінювання становила 120 нс. Похибка і відтворюваність результатів вимірів не відрізнялися від значень для бінарної суміші (HgI_2 : He) і становили величини 10% і 90% відповідно.

3.3.2 .Характеристики та параметри газорозрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з гелієм та азотом

З огляду на те, що експериментальна фізика не має задовільних методів діагностики щільної газорозрядної плазми, параметри плазми бар'єрного розряду в оптимальних для отримання максимальної потужності випромінювання суміші HgI_2 - He (0.04 - 99.96%) визначалися чисельно і розраховувалися як повні інтеграли функції розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ) в розряді. ФРЕЕ знаходилися чисельно шляхом розв'язку кінетичного рівняння Больцмана в двочленному наближенні [141].

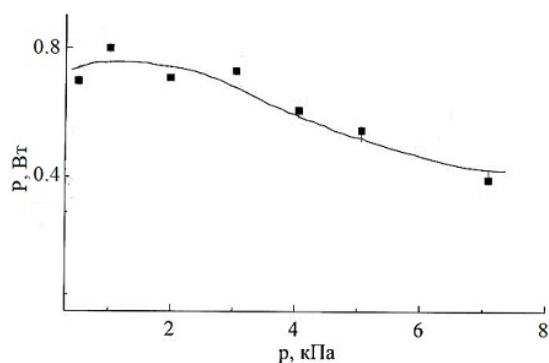


Рис.3.15 - Залежність середньої потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI^* від парціального тиску ксенона для суміші HgI_2 : Xe : He [158].

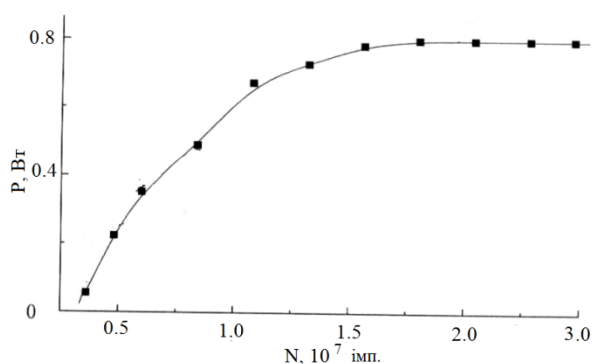


Рис.3.16 - Середня потужність випромінювання ексиплексних молекул моноїодиду ртуті в залежності від числа імпульсів накачування для суміші HgI_2 : Xe : He [158].

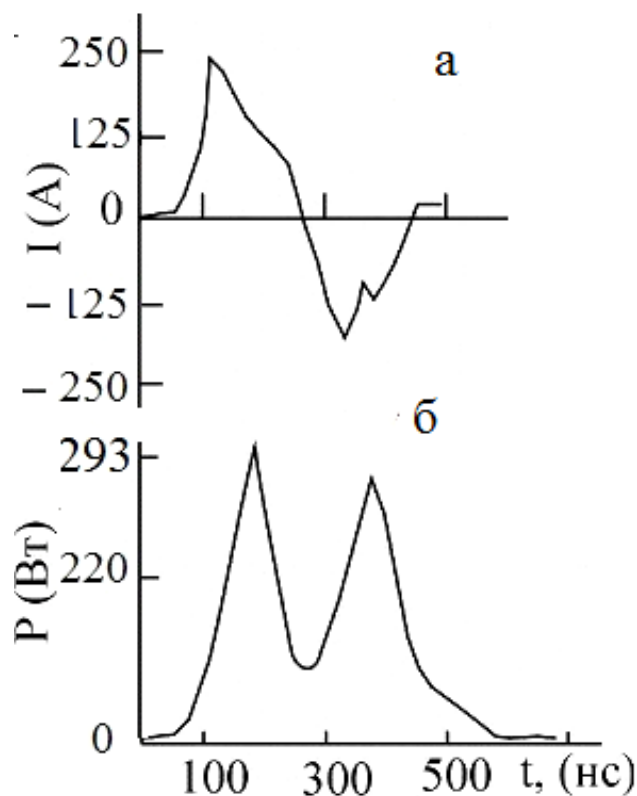


Рис.3.17 – Осцилограми: імпульсів струму розряду (а) і потужності випромінювання (б) [158].

Розрахунки ФРЕЕ проводилися з використанням програми [142]. На основі отриманих ФРЕЕ визначалися: середня енергія електронів, питомі втрати потужності електричного розряду на різні елементарні процеси в плазмі, а також константи швидкостей пружного і непружного розсіювання електронів на молекулах дийодиду ртуті і атомів гелію в залежності від величини приведенного електричного поля (відношення напруженості електричного поля (E) до загальної концентрації молекул дийодиду ртуті і атомів гелію (N)). Діапазон зміни параметра $E/N = 1-100$ Тд ($1 \cdot 10^{-17} - 1 \cdot 10^{-15}$ В·см²). Він включав величини параметра $E/N = 25-75$ Тд, які були реалізовані в експерименті.

Всі розрахунки проводилися для парціального тиску дийодиду ртуті 0.1 кПа, азоту 1 кПа та гелію 170 кПа, при яких досягалася максимальна величина яскравості випромінювання в експерименті (див.3.12).

В інтегралі зіткнень електронів з атомами гелію, молекулами азоту і дийодиду ртуті враховані такі процеси: пружне розсіяння, збудження

енергетичних рівнів атома He (2^3S , 2^1S , 2^3P , 2^1P , $3SPD$, $4SPD$, $5SPD$), іонізація атома гелію; пружне розсіяння і збудження енергетичних рівнів молекули азоту: коливальних ν_1 - ν_8 , нижніх електронних $A^3\Sigma^+_u$ $\nu=0-4$, $\nu=5-9$, $\nu=10$, $B^3\Pi_g$, $B^3\Sigma^-_g$, $A^1\Sigma^-_u$, $A^1\Pi_g$, $W^1\Delta_u$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma^+_g$, A^1 (поріг 12.25 eV), сума синглетних станів вище порогу 13 eV, іонізація молекули азоту і дийодиду ртуті, дисоціативне збудження електронного $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану монойодиду ртуті. Дані за абсолютними величинами ефективних перерізів цих процесів, а також їх залежностей від енергій електронів взято з праць [130-132].

Визначалися наступні параметри: функція розподілу електронів за енергіями, транспортні та енергетичні характеристики, частки потужності розряду на електронні процеси, концентрація і температура електронів, а також константи швидкостей процесів пружного і непружного розсіяння електронів на компонентах робочої суміші залежно від величини приведенного електричного поля E/N (де: E/N - відношення напруженості електричного поля до загальної концентрації компонент робочої суміші), а також встановлювались закономірності в параметрах плазми і значення E/N при якому спостерігалася максимальна потужність випромінювання в експерименті.

На рис.3.18 наведено характерний вигляд ФРЕЕ при зміні параметра E/N в діапазоні 1-100 Тд для розряду в суміші HgI_2 - He. Збільшення параметра E/N приводить до зростання кількості «швидких» електронів в розряді і зменшенню густини електронів в діапазоні роботи випромінювача. Середня енергія електронів розряду найбільш сильно залежить від параметра $E/N = 1 - 18$ Тд, при цьому вона лінійно збільшується від 0.6 до 7.5 eV. В діапазоні параметра $E/N = 18 - 100$ Тд середня енергія електронів також збільшується від 7.5 до 13.25 eV, але з меншою швидкістю.

В розряді на суміші HgI_2 - N_2 -He середня енергія електронів розряду має подібні закономірності. Вона найбільш сильно залежить від параметра $E/N = 1 - 18$ Тд, при цьому вона лінійно збільшується від 0.6 до 6.2 eV. В діапазоні параметра $E/N = 18 - 100$ Тд середня енергія електронів також збільшується від 6.2 до 12.8 eV, але з меншою швидкістю [161].

Результати чисельного розрахунку середніх енергій електронів дозволяють визначити їх температуру в газорозрядній плазмі випромінювача з відомої формули [162]:

$$\varepsilon = 3/2 \cdot kT, \quad (3.7)$$

де ε - енергія електронів, k -постійна Больцмана, T -температура в градусах Кельвіна.

Вона збільшується від 6960 К до 153700 К при зміні параметра E/N від 1 до 100 Тд, відповідно, для суміші дийодиду ртуті і гелію і збільшується від 6960 К до 148 480 К при зміні параметра E/N від 1 до 100 Тд, відповідно, для суміші дийодиду ртуті, азоту і гелію.

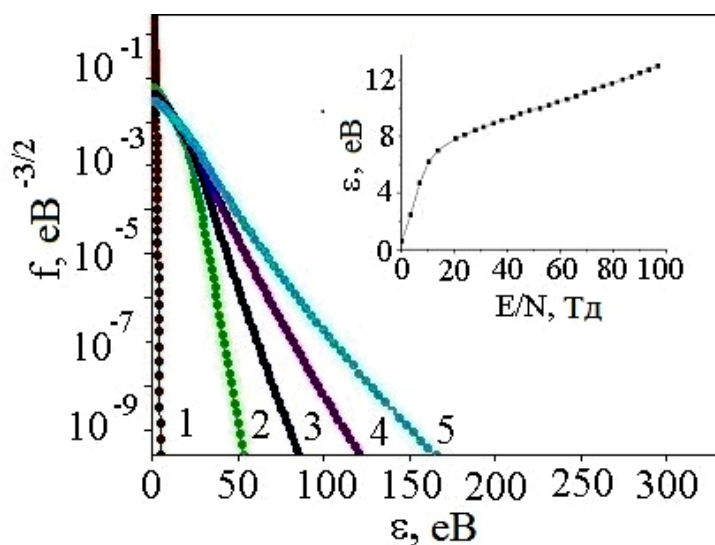


Рис. 3.18 - Функції розподілу електронів за енергіями в розряді на суміші HgI_2 -He для значень параметра E/N : 1 (1), 25.8 (2), 50.5 (3), 75.3 (4), 100 (5) Тд; на вставці - залежність середньої енергії електронів від параметра E/N [161].

Рухливість електронів, як впливає з даних чисельного розрахунку для обох сумішей, змінюється в межах $4.9 \times 10^{24} \cdot N$ - $2.4 \times 10^{24} \cdot N$ (1/м/В/с) при зміні параметра E/N в діапазоні 1-100 Тд, що дає значення швидкості дрейфу електронів 2.9×10^6 м/с та 1.4×10^6 м/с, відповідно для напруженості поля на плазмі 17.2×10^6 В/м і значення концентрації електронів 2.2×10^{18} м⁻³ -

$4.5 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ при густині струму $100\text{-}10^4 \text{ А/м}^2$ на поверхні внутрішнього електрода джерела випромінювання ($2.5 \times 10^{-4} \text{ м}^2$).

Для процесу дисоціативного збудження молекул моноїодиду ртуті (стан $V^2\Sigma^+_{1/2}$) питомі втрати потужності розряду в суміші $\text{HgI}_2\text{-He}$ збільшуються із зростанням параметра E/N , досягають максимуму 12%, для $E/N = 9$, і при подальшому підвищенні параметра E/N зменшуються (рис.3.19). Швидкість зростання і падіння втрат потужності розряду на цей процес і його величина пов'язана з характером залежності ефективного перерізу збудження $V^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану, від енергії електронів, їх абсолютних величин, із залежністю функції розподілу електронів для різних значень параметра E/N і величини порогової енергії дисоціативного збудження $V^2\Sigma^+_{1/2}$ стану молекули моноїодиду ртуті [140].

В суміші $\text{HgI}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (рис.3.22, вставка) питомі втрати потужності розряду для процесу дисоціативного збудження молекул моноїодиду ртуті (стан $V^2\Sigma^+_{1/2}$) збільшуються із зростанням параметра E/N , досягають максимуму 5.5%, для $E/N = 12 \text{ Тд}$, і при подальшому підвищенні параметра E/N зменшуються в закономірності подібній для суміші дийодиду і гелію і досягають значення 0.25% для параметра $E/N = 100 \text{ Тд}$. На рис.3.20 представлені результати чисельного розрахунку константи швидкості процесу дисоціативного збудження молекул моноїодиду ртуті в розряді на суміші $\text{HgI}_2\text{-He}$ для співвідношення парціальних тисків в суміші, при яких спостерігається максимальна потужність випромінювання спектральної смуги $\lambda_{\text{макс}} = 444 \text{ нм}$ ексиплексної молекули HgI^* . Константа швидкості характеризується високим значенням $k \approx 10^{-14}\text{-}10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$, що пов'язано з високими значеннями абсолютних ефективних перерізів відповідного процесу.

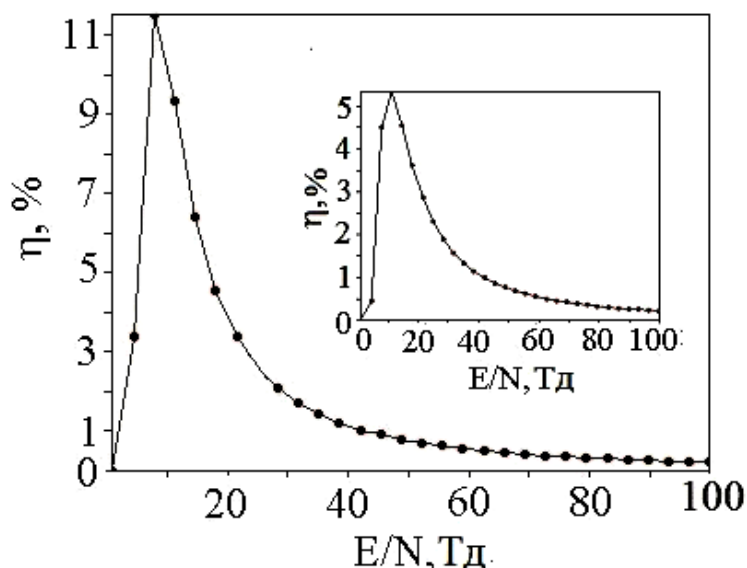


Рис. 3.19 - Залежність питомих втрат потужності розряду на дисоціативне збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану молекул монойодиду ртуті в розряді на суміші $HgI_2 - He$. В правому верхньому куті рисунка наведена залежність питомих втрат потужності розряду на дисоціативне збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану молекул монойодиду ртуті електронами в залежності від параметра E/N в розряді на суміші $HgI_2 - N_2 - He$. Загальний тиск суміші $P = 171,1$ кПа [161].

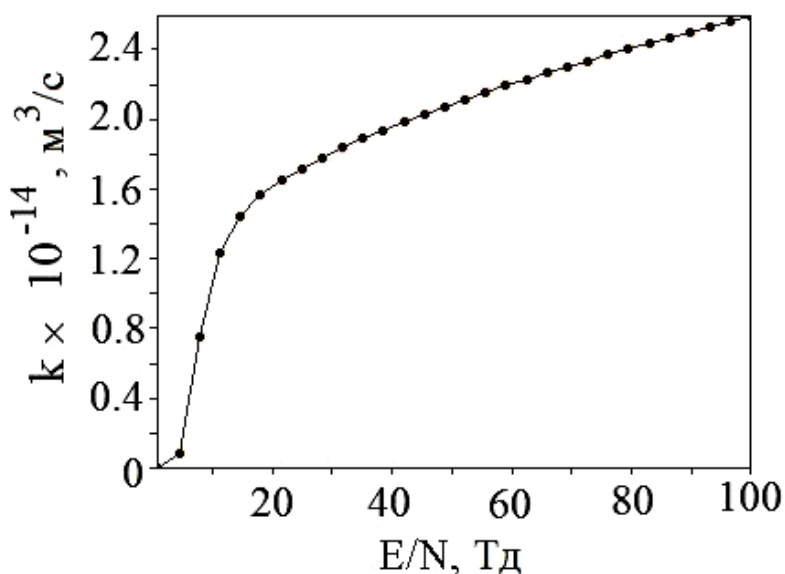


Рис.3.20 - Залежність константи швидкості дисоціативного збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану молекул монойодиду ртуті електронами від параметра E/N в суміші $HgI_2 - He$. Загальний тиск суміші $P = 170.1$ кПа [161].

В області значень параметра $E/N = 25-75$ Тд, в якій працює джерело випромінювання, для суміші парів дийодиду ртуті і гелію константа швидкості збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану молекули монойодиду ртуті має значення $(1.6-2.4) \times 10^{-14} m^3/s$, а для суміші парів дийодиду ртуті, азоту і гелію константа

швидкості збудження $V^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану молекули моноїодиду ртуті знаходиться в діапазоні $(1.4 - 2.3) \times 10^{-14}$ м³/с.

3.3.3. Характеристики та параметри газорозрядної плазми на суміші парів дийодиду ртуті з гелієм та ксеноном

Для визначення параметрів плазми застосовувалася методика чисельного моделювання, яка описана нами в [143] (див. п.3.2.6). Для чисельних розрахунків використовувалося співвідношення компонент робочої суміші HgI₂ - Хе - Не = 0.04% - 0.58% - 99.38%, при якому в нашому експерименті спостерігалася максимальна потужність при загальному тиску суміші 171,1 кПа [158].

В інтегралі зіткнень електронів з атомами гелію і ксенону, молекулами дийодиду ртуті враховувалися наступні процеси: пружне розсіяння, збудження енергетичних рівнів атома Хе(2^3S , 2^1S , 2^3P , 2^1P , $3SPD$, $4SPD$, $5SPD$), іонізація атома гелію; пружне розсіяння і збудження електронних станів атома ксенону з граничними енергіями: 3.4 еВ, 8.31 еВ, 8.44 еВ, 9.69 еВ, 10.0 еВ, 11.0 еВ, 11.7 еВ, іонізація атомів ксенону і іонізація молекул дийодиду ртуті, дисоціативне збудження електронного $V^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану моноїодиду ртуті. Дані за абсолютними величинами ефективних перерізів цих процесів, а також їх залежностей від енергій електронів взяті з бази даних праць [142, 163, 164].

На рис. 3.21 наведено характерний вигляд ФРЕЕ при зміні приведеної напруженості поля (E/N), де: E -напруженість електричного поля, N -загальна концентрація компонент суміші в діапазоні 1-100 Тд в розряді на суміші HgI₂-Хе-Не. Спостерігалася така ж закономірність в залежностях ФРЕЕ і середньої енергії електронів від E/N , як і для бінарної суміші.

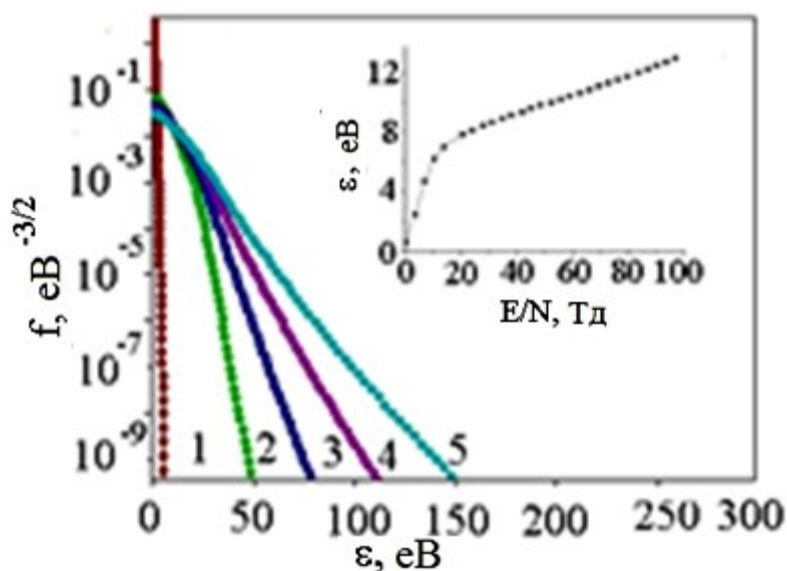


Рис.3.21 - ФРЕЕ плазми в розряді на суміші $\text{HgI}_2\text{-Xe-Ne}$ для значень параметра E/N : 1 (1), 25.8 (2), 50.5 (3), 75.3 (4), 100 (5) Тд; на вставці - залежність середньої енергії електронів від параметра E/N [158].

Однак для значення $E / N = 100$ Тд середня енергія електронів була нижчою і її значення становило величину 12.49 еВ.

Температура в газорозрядній плазмі випромінювача збільшувалась від 6728 К до 144 884 К при збільшенні параметра E/N від 1 до 100 Тд.

Рухливість електронів, як впливає з даних чисельного розрахунку для суміші парів дйодиду ртуті, ксенону і гелію, змінюється в межах $(5.2 \times 10^{24} \cdot N - 2.3 \times 10^{24} \cdot N)$ (1/м/В/с) при збільшенні параметра E/N в діапазоні 1-100 Тд, що дає значення дрейфової швидкості електронів 3.1×10^6 м/с та 1.36×10^6 м/с при напруженості електричного поля на плазмі 17.2×10^6 В/м та значення концентрації електронів $1.3 \times 10^{18} \text{ м}^{-3} - 4.6 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ для густини струму $100 - 10^4 \text{ А/м}^2$ на внутрішньому електроді джерела випромінювання ($2.5 \times 10^{-4} \text{ м}^2$).

Питомі втрати потужності розряду для процесу диссоціативного збудження молекул моноїодиду ртуті (стан $V^2\Sigma^+_{1/2}$) (рис.3.22, крива 1) збільшуються зі зростанням параметра E/N , досягають максимуму 8%, для $E/N = 7.8$ Тд, і при подальшому підвищенні параметра E/N зменшуються і досягають значення 0.23 % для параметра $E/N = 100$ Тд. Питомі втрати потужності розряду для процесу збудження метастабільного стану 3P_2 атомів ксенону (крива 2, рис.3.22) мають подібну залежність від приведеної

напруженості електричного поля, досягають максимуму 4.7%, для $E/N = 11.2$ Тд. Швидкість зростання і падіння питомих втрат потужності розряду на ці процеси і їх величини пов'язані з характером залежності ефективних перерізів збудження $V^2\Sigma_{1/2}^+$ та 3P_2 станів молекул моноїодиду ртуті і атомів ксенону від енергії електронів, їх абсолютної величини, а також від залежності функції розподілу електронів від величини параметра E/N [140].

Залежність константи швидкості процесу дисоціативного збудження молекул моноїодиду ртуті електронами (рис.3.23) від приведеної напруженості поля порівнянна з такою ж залежністю для бінарної суміші. А в області значень параметра $E/N = 25-75$ Тд, в якій працює джерело випромінювання, константа швидкості збудження $V^2\Sigma_{1/2}^+$ - стану молекул моноїодиду ртуті має менші величини [143]. Її значення знаходиться в межах $(1.4 \cdot - 2.2) \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$.

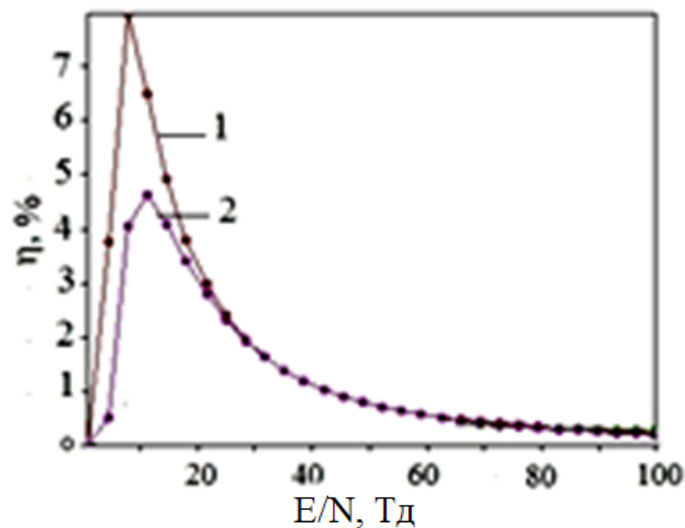


Рис.3.22 - Залежність питомих втрат потужності розряду від параметра E/N для суміші парів діїодиду ртуті, ксенону і гелію: на дисоціативне збудження $V^2\Sigma_{1/2}^+$ -стану молекул моноїодиду ртуті електронами (1) на збудження 3P_2 - стану атомів ксенону електронами (2) [158].

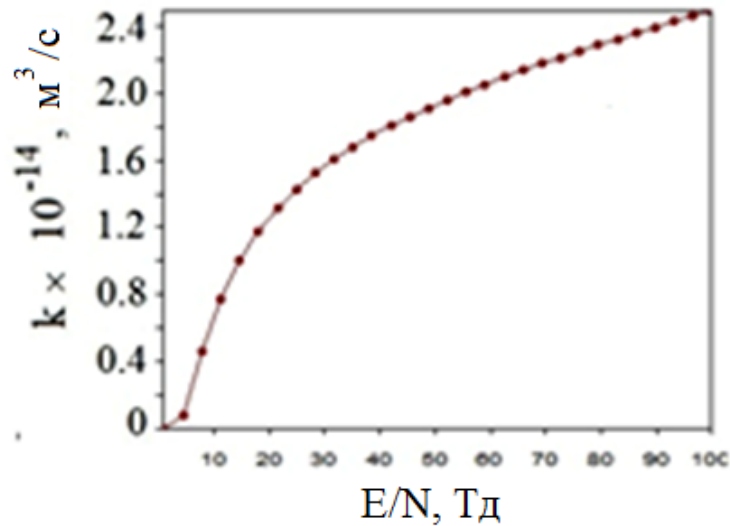
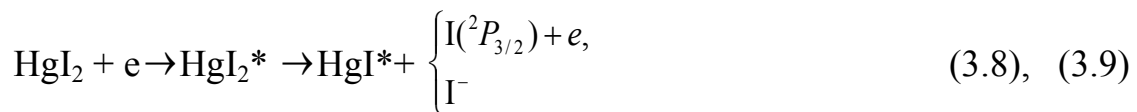


Рис.3.23 - Залежність константи швидкості дисоціативного збудження $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стану молекул моноїодиду ртуті електронами від параметра E/N , відповідно (с). Загальний тиск суміші $P = 171,1$ кПа [158].

3.3.4. Обговорення результатів досліджень

Виникнення емісії спектральних смуг з максимумом при довжині хвилі $\lambda = 444$ нм електронно-коливального переходу $B^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow X^2\Sigma_{1/2}^+$ ексиплексних молекули HgI^* в газорозрядній плазмі на сумішах діїодиду ртуті, гелію і азоту відбувається внаслідок процесів, що приводять до утворення й руйнування $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стану моноїодиду ртуті, основними з яких є [163, 164]:



де M - концентрації молекул і атомів (HgI_2 , N_2 , He) відповідно, ΔE - різниця енергії в реакції.

Кінетичне рівняння для населеності $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стану HgI^* :

$$\frac{d[\text{HgI}^*]}{dt} = k_{\text{д}} [\text{HgI}_2][\text{N}_e] - \tau_{\text{р}}^{-1} [\text{HgI}^*] - k_{\text{г}} [\text{HgI}^*][\text{M}], \quad (3.12)$$

де $k_{\text{д}}$ - константа швидкості дисоціації молекул HgI_2 електронним ударом, $\tau_{\text{р}}$ -радіаційний час життя $\text{B}^2\Sigma_{1/2}^+$ - стану HgI^* , $k_{\text{г}}$ - константа швидкості гасіння $\text{B}^2\Sigma_{1/2}^+$ - стану HgI^* ; $[\text{HgI}^*]$, $[\text{HgI}_2]$, $[\text{N}_e]$, $[\text{M}]$ - концентрації молекул HgI^* , HgI_2 , електронів та молекул і атомів, що гасять (HgI_2 , N_2 , He), відповідно.

Для квазістаціонарного випадку з виразу (5) випливає, що інтенсивність емісії:

$$I_{\text{HgI}^*}^{-1} = \alpha(1 + k_{\text{г}}\tau_{\text{р}} [\text{M}]), \quad (3.13)$$

$$\text{де } \alpha = (k_{\text{д}} h\nu [\text{HgI}_2][\text{N}_e])^{-1}.$$

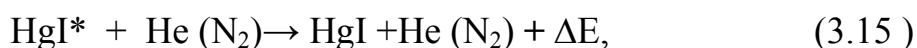
Інтенсивність випромінювання уздовж лінії спостереження, усереднена за періодом пульсації розряду T :

$$\bar{I} \sim \frac{1}{T} \int_0^T \int_0^L \tau_{\text{р}}^{-1} [\text{HgI}^*] dl dt, \quad (3.14)$$

де l - відстань по променю спостереження (радіус).

Значне зростання інтенсивності з боку ділянки в спектрі з великими довжинами хвиль і повільний спад в області коротких довжин хвиль (рис.3.7) пояснюється ходом потенціальних кривих (збуджений $\text{B}^2\Sigma_{1/2}^+$ – стан зміщено в бік великих меж'ядерних відстаней відносно $\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$ – стану, різниця між рівноважними меж'ядерних відстанями для цих станів становить 0.4-0.5 Å [165]) і процесами релаксації заселеності верхніх коливальних рівнів збудженого електронного стану, які відбуваються швидше, ніж електронно-колевальний перехід на основний $\text{X}^2\Sigma_{1/2}^+$ – стан [166]. Внаслідок цього, в умовах БР атмосферного тиску переходи відбуваються переважно з нижніх коливальних рівнів B - стану ($v'= 0-5$) на верхні коливальні рівні X - стану ($v''= 9-19$) [156].

Хід залежності потужності випромінювання ексиплексних молекули HgI* від парціального тиску гелію (рис.3.8) і азоту (рис. 3.12) зумовлений, перш за все, наступними процесами: підвищенням концентрації електронів при збільшенні парціального тиску гелію і азоту в сумішах, зміні частки енергії розряду, яка витрачається на нагрівання робочої суміші; зміні середньої енергії електронів і константи швидкості збудження ексиплексних молекул HgI* в залежності від значень параметра E/N, а також процесом гасіння $B^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану молекул HgI* при зіткненні з атомами гелію і молекулами азоту [140]. При збільшенні парціального тиску як гелію, так і азоту в суміші зменшується значення параметра E/N. Це призводить до підвищення питомих втрат потужності розряду на пружне розсіяння електронів на атомах і молекулах і, відповідно, до підвищення парціального тиску парів дийодиду ртуті, що призводить до збільшення потужності випромінювання ексиплексних молекул монойодиду ртуті (див.вираз (3.13)). Крім того, збільшенню потужності випромінювання з підвищенням парціального тиску, як гелію і азоту, так і парів дийодиду ртуті сприяє і підвищення концентрації електронів, яка зростає зі збільшенням концентрації компонент робочої суміші [140]. Зменшення потужності випромінювання ексиплексних молекул монойодиду ртуті при підвищенні парціального тиску гелію і азоту (рис.3.8 і рис. 3.12) зумовлено процесом гасіння цього стану молекул монойодиду ртуті при зіткненні їх з атомами гелію і молекулами азоту, константи швидкостей яких складають величини $< 2.9 \times 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$ і $< 2.9 \times 10^{-20} \text{ м}^3/\text{с}$, відповідно, [140, 167]:



де ΔE - різниця енергії в цій реакції.

Хід залежностей потужності випромінювання ексиплексних молекул HgI* від парціального тиску парів дийодиду ртуті (рис.4.9) і оптимальне значення парціального тиску парів дийодиду ртуті визначається кінетикою процесів, які ведуть до збудження і гасіння $B^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану молекул HgI*, значенням констант швидкостей процесів (3.8), (3.9) і ефективністю процесу гасіння:



де ΔE - різниця енергії в реакції.

Вище певного значення парціальних тисків парів дийодиду ртуті процес гасіння (3.16) буде відігравати велику роль в зв'язку, з чим і відбувається зменшення потужності випромінювання. Константа швидкості цього процесу становить величину $(3.6 \pm 0.3) \times 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ [168].

У розряді на сумішах парів дийодиду з азотом і гелієм потужність випромінювання ексиплексних молекул моноїодиду ртуті нижча (рис.3.12, 3.13) в порівнянні з розрядом в суміші тільки парів дийодиду ртуті і гелію (рис.3.8, 3.9), що викликано додатковими каналами витрачання енергії розряду (пружні і непружні процеси зіткнення електронів з молекулами азоту) і відповідно меншим значенням питомої втрати потужності на процес диссоціативного збудження $V^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану молекул HgI^* .

Великі значення амплітуд других імпульсів випромінювання молекул HgI^* в порівнянні з першими (рис.3.11 та рис.3.14), як для плазми на основі двокомпонентної так і для трикомпонентної суміші мабуть пов'язані з тим, що перший імпульс струму (рис.3.11 та рис. 3.14) створює збуджені і не збуджені молекули моноїодиду ртуті. Випромінювання збуджених молекул задає амплітуду першого світлового імпульсу. Під дією другого імпульсу струму (крім основного процесу ((3.8), (3.9)) збуджуються і молекули моноїодиду ртуті з основного стану, внаслідок чого існує додатковий канал збільшення заселеності $V^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану молекул моноїодиду ртуті. Це виражається в додатковому збільшенні амплітуди другого імпульсу випромінювання:



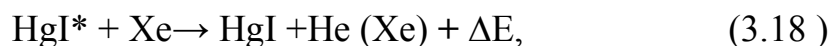
Подібна закономірність спостерігалася нами і для імпульсів випромінювання молекул моноброміду ртуті [169].

Виникнення емісії в результаті електронно-коливального переходу $V^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ ексиплексних молекули HgI^* в газорозрядній плазмі на

трикомпонентних сумішах дибромиду ртуті, ксенону і гелію відбувається внаслідок тих же процесів, і для бінарної суміші за винятком процесу гасіння $V^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану молекул монойодиду ртуті атомами ксенону [139-141]:

Залежність інтенсивності емісії від довжини хвилі (рис.3.7), пояснюється тими ж закономірностями, які притаманні для бінарної суміші з огляду на те, що концентрації молекул дийодиду ртуті і гелію в розряді в обох сумішах однакові [143, 156, 165, 166].

Хід залежності середньої потужності випромінювання ексиплексних молекули HgI^* від парціального тиску ксенона (рис. 3.15) викликаний, перш за все, такими процесами: підвищенням концентрації електронів при збільшенні парціального тиску ксенону в сумішах, зміні частки енергії газового розряду, яка витрачається на нагрівання робочої суміші; зміною середньої енергії електронів і константи швидкості збудження ексиплексних молекул HgI^* в залежності від величини параметра E/N , а також процесом гасіння $V^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану молекул HgI^* при зіткненні з атомами ксенону [140, 167]. Наявність максимуму і подальше падіння потужності випромінювання ексиплексних молекул монойодиду ртуті при підвищенні парціального тиску ксенону викликано процесом гасіння цього стану молекул монойодиду ртуті при зіткненні їх з атомами ксенону, константа швидкостей якої складають величини $2.2 \times 10^{-19} \text{ м}^3 / \text{с}$, відповідно, [168]:



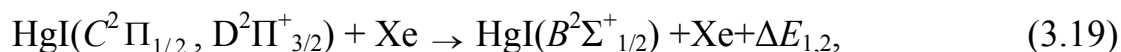
де ΔE - різниця енергії в цій реакції.

Досягнення максимального значення потужності випромінювання в розряді на суміші парів дийодиду ртуті, ксенону і гелію раніше за часом (рис. 3.16) в порівнянні з сумішшю тільки парів дийодиду і гелію (рис.3.10) викликано додатковим каналом пружного розсіювання електронів на атомах ксенону, що призводить до більшої швидкості розігріву газової суміші і,

відповідно, до збільшення парціального тиску парів дийодиду ртуті і, в кінцевому рахунку – величиною заселеності $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стану молекули HgI^* .

У плазмі на сумішах парів дийодиду ртуті з ксеноном і гелієм середня потужність випромінювання ексиплексних молекул моноїодиду ртуті вища (рис.3.15 та рис.3.16) в порівнянні з плазмою на суміші тільки парів дийодиду ртуті і гелію (рис.3.9, та рис.3.10), незважаючи на те, що питома потужність втрат розряду на дисоціативне збудження електронами $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стану молекул HgI^* нижча (рис.3.22, крива 1) ніж у розряді в суміші лише парів дийодиду з гелієм (рис.3.19).

Підвищення потужності випромінювання в розряді у суміші парів дийодиду ртуті, ксенону і гелію в порівнянні з плазмою на основі суміші тільки парів дийодиду ртуті і гелію може бути викликано процесом гасіння $C^2\Pi_{1/2}^+$ і $D^2\Pi_{3/2}^+$ - станів молекул моноїодиду ртуті атомами ксенону з передачею заселеності на $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стан:



який був вперше виявлений в експериментах по фотодиссоціації дийодиду ртуті [167, 170] ($\Delta E_{1,2}$ - різниця енергій між станами состояннями $C^2\Pi_{1/2}$ $D^2\Pi_{3/2}$ і $B^2\Sigma_{1/2}^+$ молекул HgI). Аргументами на користь цього можуть бути зміни співвідношення амплітуд імпульсів випромінювання і скорочення їх тривалості (рис. 3.17) в розряді на суміші HgI_2 -Xe-He в порівнянні з плазмою на суміші HgI_2 -He (рис. 3.11), а також дані за добутком $k_q\tau = 4.5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$ [168] (k_q - константа швидкості гасіння С-стану молекул моноїодиду ртуті ксеноном, τ - час життя молекул $HgI(C^2\Pi_{1/2})$). Цей процес гасіння є додатковим до основного процесу (1) дисоціативного збудження електронами ексиплексних молекул $HgI(B^2\Sigma_{1/2}^+)$.

З огляду на те, що питома потужність розряду на збудження метастабільного стану 3P_2 атомів ксенону має високе значення (рис 3.22, крива 2). Підвищеному значенню потужності випромінювання сприяє і процес зіткнення метастабільних атомів ксенону (3P_2 - стан) з молекулами дйодиду ртуті:



в результаті якого $C^2\Pi_{1/2}^+$ і $D^2\Pi_{3/2}^+$ - стани молекул монойодиду ртуті додатково підзаселяються за рахунок дисоціації збудженого стану молекул дйодиду ртуті, що призводить відповідно до процесом гасіння (11) і до більшої заселеності $B^2\Sigma_{1/2}^+$ - стану молекул монойодиду ртуті і, в кінцевому рахунку, до більшої потужності випромінювання лампи.

3.4. Результати з досліджень оптичних характеристик та параметрів ексиламп на основі газоразрядної плазми на суміші парів дйодиду ртуті з неоном та ксеноном

Для ряду наукових і технологічних застосувань необхідно забезпечувати більшу потужність випромінювання і використання в робочій суміші більш "важких" буферних газів, ніж гелій, які мають меншу проникаючу здатність через стінки випромінювача і тим самим, забезпечуючи більший ресурс роботи джерела випромінювання [152,153,171]. Створення випромінювачів (ексиламп) високої потужності в цьому спектральному діапазоні вимагає проведення діагностики спектральних характеристик плазми при підвищених частотах накачування робочих сумішей, що послужило метою наших досліджень спектральних і електричних характеристик плазми високочастотного ($f = 125$ кГц) бар'єрного розряду атмосферного тиску на сумішах парів дйодиду ртуті з неоном та ксеноном.

3.4.1. Спектральні та електричні характеристики газорозрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з неоном та ксеноном

Для проведення експериментів з дослідження спектральних характеристик плазми бар'єрного розряду атмосферного тиску (DBD) на суміші парів дийодиду ртуті з неоном і ксеноном використовувався малогабаритний циліндричний випромінювач (рис.3.1).

При ініціюванні розряду в початковій стадії (перших 20-30 с) колір розряду залежав від компонентного складу суміші. У бінарної суміші з неоном превалював червоний колір, а при додаванні ксенона з'являвся синій відтінок. У міру саморозігріву газової суміші колір розряду ставав синім. Після ініціації БР спостерігався багатолавинно-стрімерний механізм горіння розряду, типовий для частот ~ 100 кГц - набір конусоподібних мікророзрядів з вершиною на електроді і основою на внутрішній поверхні кварцової трубки. З ростом температури розряд ставав більш дифузним і однорідним, а також помітно згладжувався контраст яскравості випромінювання в об'ємному розряді і філаментах.

На рис. 3.24 наведені типові осцилограми струму і напруги. У кожному напівперіоді прикладеної напруги на осциллограмі реєстрованого струму на кривій струму зміщення спостерігалася серія різких сплесків різної амплітуди і приблизно однаковою тривалості. Сплески на осциллограмі струму відображають величину струму провідності в розряді. Кожен сплеск струму викликаний набором ниткоподібних мікророзрядів - філаментів, які виникають в розрядному проміжку і статистично розподілені в часі. Для розряду в суміші HgI_2 : Ne амплітуда піків не переважала 10 мА при тривалості 50-80 нс.

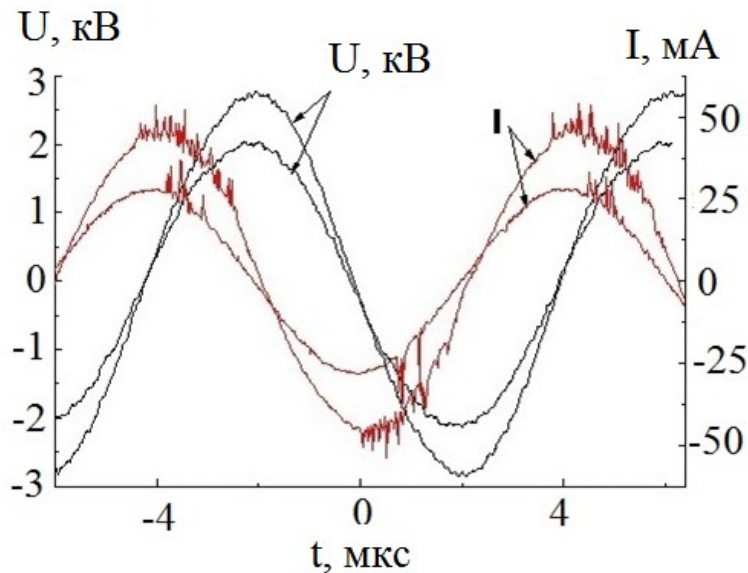


Рис.3.24 - Осцилограми імпульсів напруги і струму бар'єрного розряду в суміші $\text{HgI}_2 / \text{Ne} = 0,6 / 110$ кПа при $f = 125$ кГц при різних значеннях прикладеної напруги [159].

Перший стрибок струму із зростанням амплітуди напруги (V_{tot}) переміщався все лівіше від максимуму прикладеної напруги, і при великих амплітудах V_{tot} він припадав вже на фазу прикладеної напруги негативної полярності. Стрибки струму позитивної полярності завжди припадали на фазу напруги з позитивною похідною $dV/dt > 0$. Число стрибків струму при підвищенні напруги збільшувалося. Закінчення останнього імпульсу приблизно збігалось в часі з максимумом прикладеної напруги, тобто розряд тривав до тих пір, поки миттєве значення напруги на електродній системі не досягало V_{tot} . При однаковому значенні напруги V_{tot} в БР на сумішах $\text{HgI}_2: \text{Xe}: \text{Ne}$ пробій відбувався на 150 нс раніше, ніж на суміші $\text{HgI}_2: \text{Ne}$. З ростом напруги V_{tot} активна компонента дає все більший внесок в загальний струм. Максимальне значення струму провідності в розряді на суміші $\text{HgI}_2: \text{Xe}: \text{Ne}$ становило 15 мА при температурі газу парової суміші 170°C .

Оглядові спектри випромінювання плазми БР на сумішах $\text{HgI}_2: \text{Ne}$ та $\text{HgI}_2: \text{Xe}: \text{Ne}$ наведені на рис.3.25 та рис. 3.26. Як впливає з даного рисунка, в спектрах випромінювання плазми у видимому діапазоні домінує система смуг з максимумом при $\lambda=443$ нм, яка має слаборозділену коливну структуру і

відповідає електронно-коливальному переходу $V^2\Sigma^+_{1/2} \rightarrow X^2\Sigma^+_{1/2}$ молекули моноїодиду ртуті [156]. Для даної системи смуг характерним є різке збільшення інтенсивності з боку довгохвильової ділянки і повільний спад в короткохвильовій області.

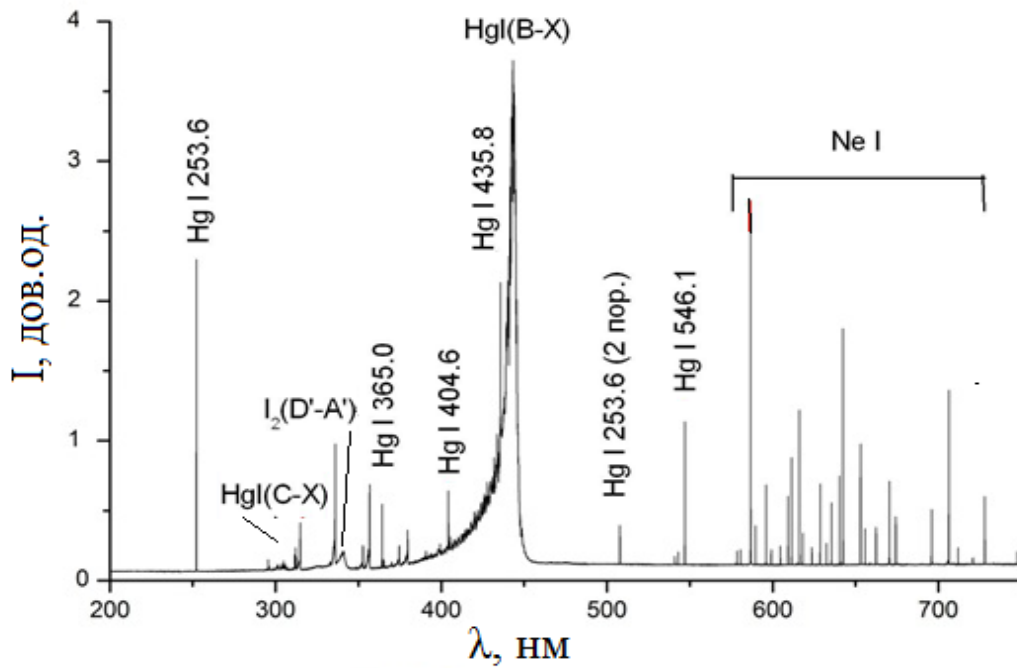


Рис.3.25 - Оглядовий спектр випромінювання випромінювання плазми бар'єрного розряду на сумішах $HgI_2 / Ne = 0,6 / 110$ кПа [159].

В умовах бар'єрного розряду атмосферного тиску канти спектральних смуг перекривають діапазон довжин хвиль 350-450 нм. В розряді на суміші $HgI_2: Ne = 0.6/110$ кПа (рис.3.25), крім цих спектральних смуг, в області 580 - 740 нм спостерігалися і досить інтенсивні спектральні лінії атома неону.

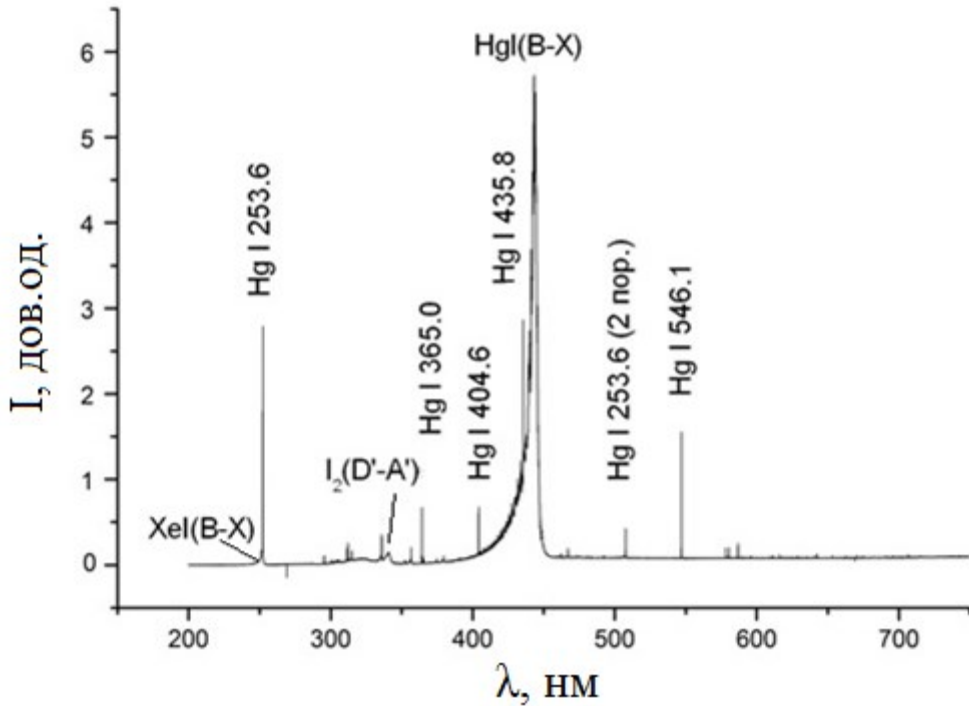


Рис.3.26 - Оглядовий спектр випромінювання плазми бар'єрного розряду на сумішах $\text{HgI}_2 / \text{Xe} / \text{Ne} = 0,7 / 10/100$ кПа [159].

У всіх спектрах також зареєстровано випромінювання молекул $\text{HgI}(C \rightarrow X)$ з максимумом при $\lambda = 306$ нм, випромінювання продуктів розпаду дийодиду ртуті - спектральна смуга молекулярного йоду $\text{I}_2(D' \rightarrow A')$ з максимумом при $\lambda = 342$ нм і атомарні спектральні лінії атома ртуті в УФ та видимому діапазоні, найбільш інтенсивними з яких є - 253.6 ($6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$), 365.0 ($6^3D_3 \rightarrow 6^3P_2$), 404.6 ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_0$), 435.8 ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_1$) та 546.1 нм ($7^3S_1 \rightarrow 6^3P_2$) [156, 157].

Більш детально спектр випромінювання $\text{HgI}(B \rightarrow X)$ з розділеною коливальною структурою представлений на рис.3.27. Інтенсивність випромінювання зконцентрована переважно в довгохвильовій частині спектру в області 439-446 нм з максимумом випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 443$ нм, що відповідає мінімуму різниці потенціальних кривих верхнього В і нижнього Х - станів. Різниця між рівноважними меж'ядерними відстанями для цих станів становить 0.4-0.5 Å [165]. Внаслідок цього, в умовах БР атмосферного тиску переходи відбуваються переважно з нижніх коливальних рівнів В - стану ($v'=0$ -

5) на верхні коливальні рівні X - стану ($v''= 9-19$). Спостерігалися відтіняючи в червону область смуги для малих значень v' . Разом з тим, форма смуг ($v'= 0 v''= 17, v' = 1 v'' = 18$) була близькою до симетричної, оскільки на даній довжині хвилі відбувається накладення інших смуг ($v' = 6 v'' = 24, v' = 6 v''= 25$). Додавання ксенона в розряді до суміші $HgI_2:Ne$ приводило до істотної зміни спектру випромінювання плазми БР. Для плазми на основі цієї суміші ($HgI_2: Xe: Ne = 0.7: 10: 100$ кПа) характерно, що в спектрі випромінювання, крім систем спектральних смуг $HgI (B \rightarrow X)$ і $HgI (C \rightarrow X)$, присутні спектральні лінії атомів Хе при $\lambda = 462.4$ нм (\rightarrow), $\lambda = 467.1$ нм (\rightarrow), $\lambda = 823.1$ нм (\rightarrow) і $\lambda = 828$ нм (\rightarrow) [140, 141]. Крім того, спостерігалися спектральні смуги випромінювання ексиплексних

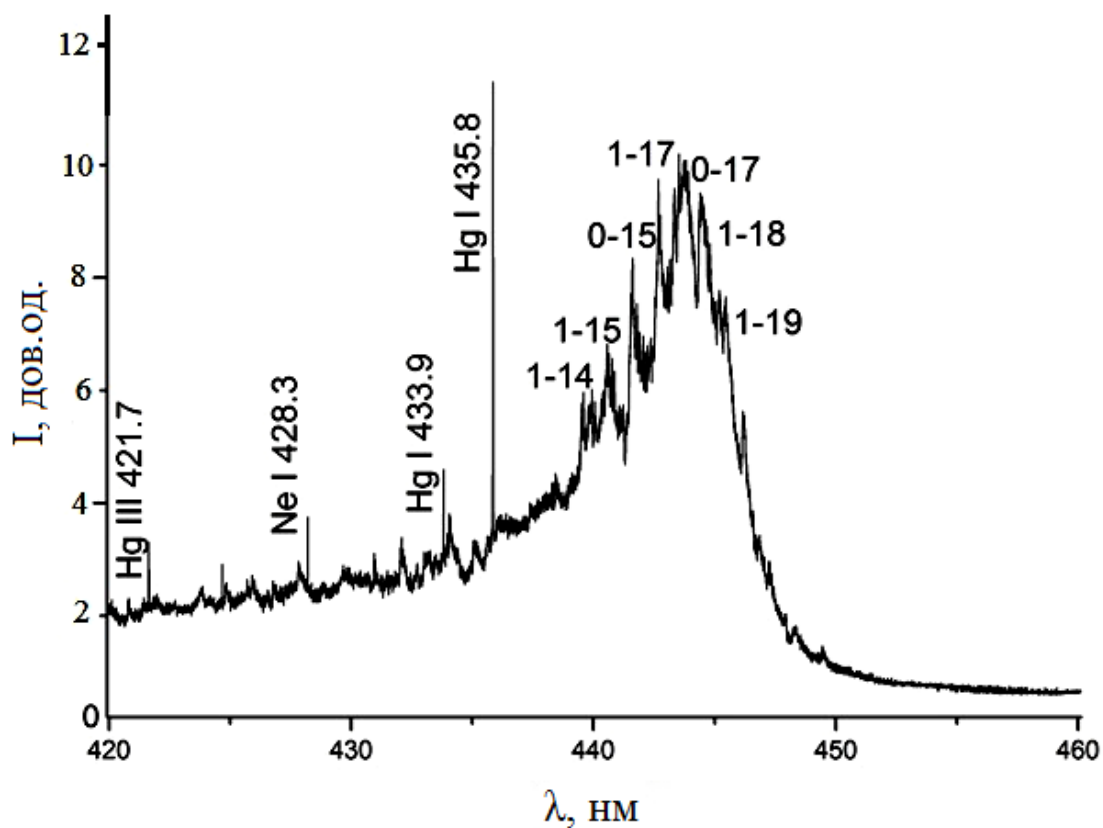


Рис.3.27 - Спектр випромінювання $HgI(B \rightarrow X)$ з розділенням 0.01 нм. Суміш $HgI_2/Ne = 0.7/110$ кПа [160].

молекул $XeI(B \rightarrow X)$ та $XeI(D \rightarrow A)$ з максимумами при довжинах хвиль 253 і 320 нм, відповідно, (рис.3) [156,157, 172]. У порівнянні з розрядом в суміші $HgI_2:$

Ne, інтенсивність атомарних спектральних ліній неона в діапазоні 580-750 нм зменшилася на 1-2 порядки, в той же час яскравість випромінювання $\text{HgI}(B \rightarrow X)$ зросла в 1.6 рази, а яскравість випромінювання смуги $\text{HgI}(C \rightarrow X)$ зменшувалась в 1.8 рази. Під яскравістю молекулярної смуги розумілася площа під кривою на спектрі.

Найбільш інтенсивні спектральні смуги і лінії випромінювання плазми БР на суміші парів дйодиду ртуті з неоном і ксеноном для частоти слідування імпульсів накачки 125 кГц, їх відносні яскравості та інтенсивності з урахуванням спектральної чутливості системи реєстрації (J/k_λ), а також енергії збудження наведені в таблиці 3.1. Данні з енергій збудження енергетичних рівнів взято з праць [156,157,172-175].

3.4.2. Характеристики та параметри газоразрядної плазми на суміші парів дйодиду ртуті з неоном та ксеноном

Всі розрахунки проводилися для розрядів в сумішах при парціальних тисках компонент яких досягалася максимальна величина інтенсивності випромінювання в експерименті [159, 160], а саме парціальному тиску парів дйодиду ртуті 0.6 кПа і неону 110 кПа для суміші парів дйодиду ртуті лише з неоном та парціального тиску дйодиду ртуті 0.7 кПа, ксенону 10 кПа і неону 100 кПа для суміші парів дйодиду ртуті, ксенону та неону (при яких досягалася максимальна інтенсивність випромінювання плазми).

В інтегралі зіткнень електронів з атомами неону і молекулами дйодиду ртуті враховано наступні елементарні процеси: пружне розсіяння, збудження енергетичних рівнів атома ксенону з енергією порогу - 3.4 еВ, 8.31 еВ, 8.44 еВ, 9.69 еВ, 10.0 еВ, 11.0 еВ, 11.7 еВ, іонізація атомів ксенону; пружне розсіяння, збудження енергетичних рівнів атома Ne з енергією порога - 16.62 еВ, 16.67 еВ ($1s^4$), 16.84 еВ ($1s^2$), 18.72 еВ (2p), 20.0 еВ (2s + 3d), 20.65 еВ (3p), 4.9 еВ, іонізація атома неона; іонізація молекули дйодиду ртуті, дисоціативне збудження електронного $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - стану монойодиду ртуті.

Абсолютні величини ефективних перерізів цих процесів, а також їх залежності від енергії електронів взято з праць [163, 174]. Із використанням формул, що приведені в [158] було обчислено приведене електричне поле E/N , при якому проводились експериментальні дослідження, які представлені в статті [159]. Було отримано значення E/N 46 і 49 Тд для розряду в сумішах HgI_2 - Ne і HgI_2 - Xe-Ne, відповідно.

Таблиця 3.1 Спектральні смуги і лінії випромінювання плазми бар'єрного розряду в сумішах парів дйодиду ртуті з неоном і ксеноном

λ , нм	Молекула, атом	J/k_λ , відн. од.		E_b , eV
		$HgI_2/Ne=$ 0.6/110 кПа	$HgI_2/Xe/Ne=$ 0.7/10/100 кПа	
253	XeI($B \rightarrow X$)	-	6.55	4.85 [41]
253.6	HgI	1.3	2.02	4.88 [40]
306	HgI($C \rightarrow X$)	10.0	4.78	8 [29]
320	XeI($B \rightarrow A$)	-	2.05	4.85 [41]
342	I ₂	17.34	22.93	5 [41]
365.0	Hg I	0.55	0.93	8.86 [40]
404.6	Hg I	0.50	0.88	7.73 [30]
435.8	Hg I	0.58	0.97	7.73 [30]
443	HgI($B \rightarrow X$)	88	141	7 [29, 42]
462.4	Xe I	-	0.2	11.00 [40,43]
467.1	Xe I	-	0.21	10.97 [40,43]
546.1	Hg I	0.58	1.42	7.73 [40]
585.2	Ne I	0.88	0.08	18.97 [40,43]
640.2	Ne I	0.63	0.02	18.55 [40,43]
703.2	Ne I	0.57	0.02	18.38 [40,43]
823.1	Xe I	-	1.2	9.82 [40,43]
828	Xe I	-	0.5	9.94 [40,43]

На рис.3.28 приведено характерний вигляд ФРЕЕ при зміні параметра E/N в діапазоні 1-100 Тд. Збільшення параметра E/N приводить до зростання

кількості «швидких» електронів в розряді і зменшенню густини електронів в діапазоні роботи випромінювача. Максимальні значення енергії електронів для плазми на основі газових сумішей $\text{HgI}_2\text{-Ne}$ (рис. 4.28 а) та $\text{HgI}_2\text{-Xe-Ne}$ (рис. 3.28 б) мали значення 114 еВ та 76.2 еВ для $E/N = 100$ Тд. Середня енергія електронів розряду в суміші $\text{HgI}_2\text{-Ne}$ найбільше залежить від параметра E/N в діапазоні 1-14.7 Тд. При цьому, вона лінійно збільшується від 2.1 еВ до 6.8 еВ. В діапазоні значень параметра $E/N = 14.7\text{-}100$ Тд середня енергія електронів також збільшується від 6.8 до 13.1 еВ, але з меншою швидкістю. Повільніше збільшення середньої енергії електронів в цьому діапазоні параметра E/N пов'язано з витратами енергії швидких електронів на збудження енергетичних станів молекул дийодиду ртуті і атомів неона. Для розряду в суміші $\text{HgI}_2\text{-Xe-Ne}$ середня енергія електронів плазми найсильніше залежить від параметра E/N в діапазоні (1-11) Тд. При цьому, вона лінійно збільшується від 2.0 еВ до 4.0 еВ, а для значень параметра $E/N = (11\text{-}100)$ Тд, середня енергія електронів збільшується від 4.0 еВ до 8.2 еВ, але теж з меншою швидкістю. Повільніший ріст середньої енергії електронів в цьому діапазоні зміни параметра E/N пов'язаний з втратою енергії швидких електронів на збудження енергетичних станів молекул дийодиду ртуті і атомів, ксенона, неона. Для значень приведенного електричного поля 46 Тд і 49 Тд, при яких проводились експериментальні дослідження, середня енергія електронів складала 9.8 еВ і 6.0 еВ, відповідно, для плазми на сумішах $\text{HgI}_2\text{-Ne}$ і $\text{HgI}_2\text{-Xe-Ne}$.

Розподіл питомих втрат потужності розряду на основні елементарні процеси при зміні приведенної напруженості електричного поля в діапазоні $E/N = (1\text{-}100)$ Тд приведено на рис.3.29. Для процесу дисоціативного збудження $V^2\Sigma_{1/2}^+$ – стану молекул моноїодиду ртуті питомі втрати потужності розряду збільшуються при збільшенні параметра E/N . Вони досягали максимальних значень 92% і 79% при $E/N = 4.4$ Тд для плазми на сумішах $\text{HgI}_2\text{-Ne}$ і $\text{HgI}_2\text{-Xe-Ne}$, відповідно. При подальшому збільшенні параметра E/N , спостерігається їх зменшення.

Питомі втрати потужності розряду для процесу збудження метастабільного стану $3P_2$ атомів ксенона (рис.3.29, крива 3) мають аналогічну залежність від приведеної напруги електричного поля, досягають максимуму 15% при $E / N = 11.2$ Тд. Швидкість збільшення і зменшення питомих втрат потужності розряду для цих процесів і їх величини пов'язані з характером залежності ефективних перерізів енергетичних станів, від енергії електронів і їх абсолютних значень, залежності ФРЕЕ при різних значеннях E / N та енергії порогу дисоціативного збудження молекул моноїодиду ртуті і атомів ксенона. Для процесу дисоціативного збудження $V^2\Sigma^+_{1/2}$ – стану моноїодиду ртуті питомі втрати потужності розряду складають значення

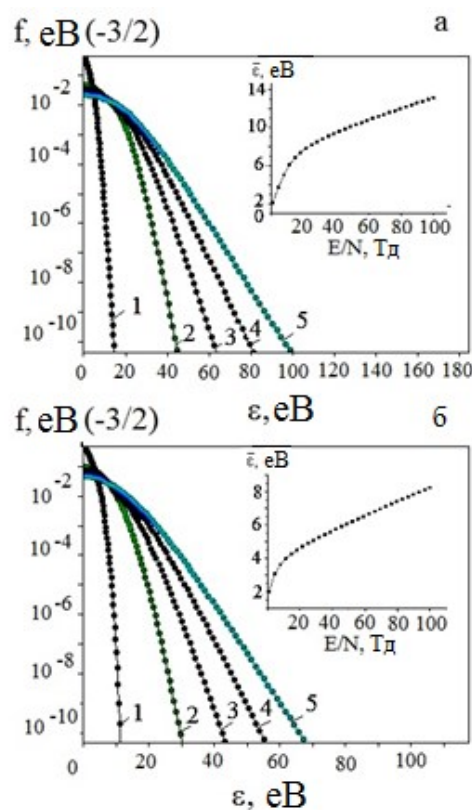


Рис.3.28 - Функції розподілу електронів за енергіями в розряді на суміші $HgI_2-Ne = 0.54 - 99.46\%$ (а) і в суміші $HgI_2-Xe-Ne = 0.64 - 9.03 - 90.33\%$ (б) для різних значень параметра E / N : 1 (1), 25.8 (2), 50.5 (3), 75.3 (4), 100 (5); в правій верхній частині рисунка наведена залежність середньої енергії електронів від параметра E/N [162].

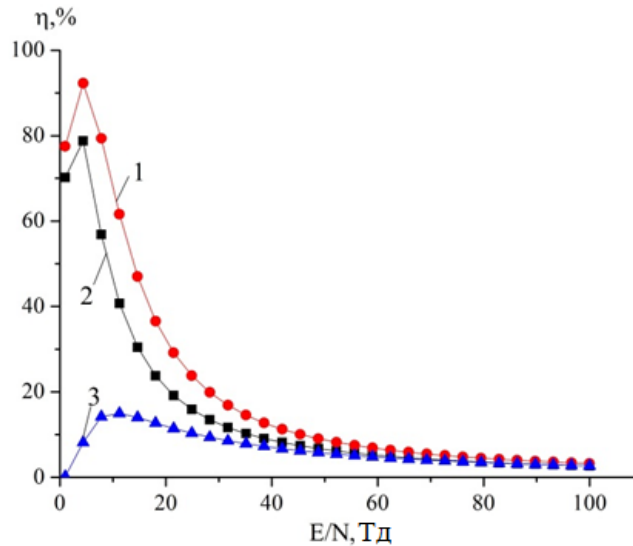


Рис.3.29 - Залежність питомих втрат потужності розряду на дисоціативне збудження електронами $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану молекули моноїодиду ртуті в плазмі на сумішах HgI_2 -Ne = 0.54 – 99.46% (1) і HgI_2 -Xe-Ne = 0.64 – 9.03 – 90.33% (2) і збудження метастабільного стану 3P_2 атомів ксенона від величини параметра E/N [162].

10% і 7% в плазмі на сумішах HgI_2 - Ne і HgI_2 - Xe - Ne, відповідно, для приведеного електричного поля $E/N = 46$ Тд і 49 Тд, (при яких проводились експериментальні дослідження).

На рис.3.30 приведені результати числового розрахунку констант швидкостей для процесу дисоціативного збудження електронами $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану молекул моноїодиду ртуті електронами (криві 1, 2) і збудження метастабільного стану 3P_2 атомів ксенона (крива 3). Константи швидкості для першого процесу, знаходяться в діапазоні від 1×10^{-16} – 3.5×10^{-14} м³/с (в межах параметра E/N від 1 до 100 Тд). Для приведеного електричного поля $E/N = 46$ Тд і 49 Тд константа швидкості дисоціативного збудження електронами $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану моноїодиду ртуті дорівнює 2.2×10^{-14} м³/с (HgI_2 -Ne) і 1.2×10^{-14} м³/с (HgI_2 -Xe-Ne), відповідно.

Таким чином, ці параметри плазми мало відрізняються в залежності від складу газових сумішей (HgI_2 - Ne або HgI_2 - Xe - Ne). Тому необхідно залучити інші елементарні процеси, які пояснюють значне підвищення інтенсивності випромінювання молекули $HgI(B \rightarrow X)$ в плазмі на суміші парів діїодиду ртуті з ксеноном і неоном в порівнянні з сумішшю без ксенона.

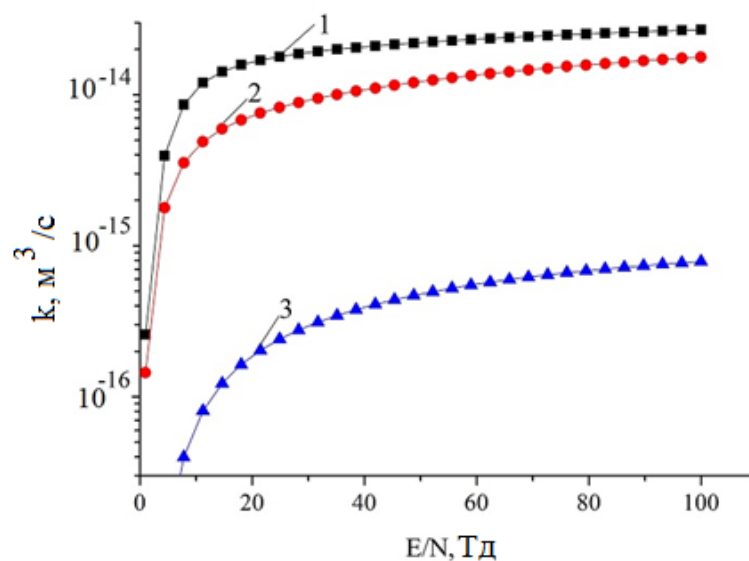
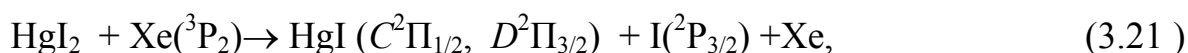
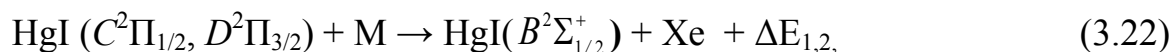


Рис.3.30 - Залежність констант швидкості дисоціативного збудження $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стану молекули моноїодиду ртуті електронами від параметра E/N в розряді у сумішах: $HgI_2 - Ne = 0.54 - 99.46\%$ (1) і $HgI_2 - Xe - Ne = 0.64 - 9.03 - 90.33\%$ (2), а також константи швидкості збудження метастабільного стану 3P_2 атомів ксенона електронами [162].

Такими процесами може бути процес передачі енергії молекулам діїодиду ртуті при зіткненнях з атомом ксенона в метастабільному стані (3P_2):



а також процес гасіння $C^2\Pi_{1/2}, D^2\Pi_{3/2}$ -станів молекули моноїодиду ртуті атомами ксенона з безвипромінювальним переходом на $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стан:



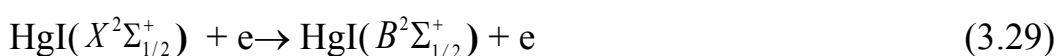
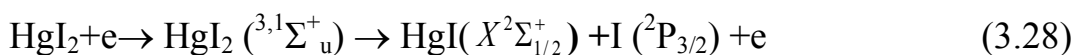
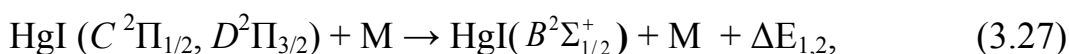
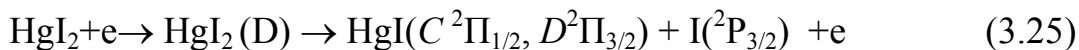
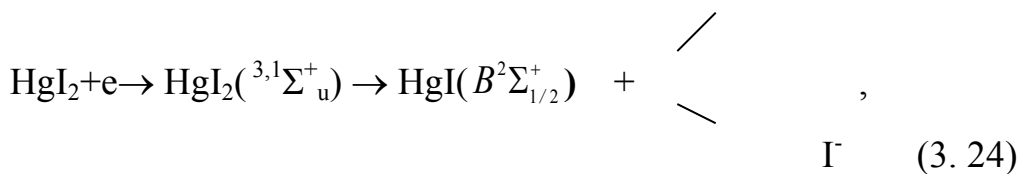
де M - концентрації молекул або атомів (HgI_2, Xe, Ne), що гасять $C^2\Pi_{1/2}, D^2\Pi_{3/2}$ -стани молекули моноїодиду ртуті, $\Delta E_{1,2}$ - різниця енергій $C^2\Pi_{1/2}, D^2\Pi_{3/2}$ і $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -станів.

Процес (3.22) був виявлений в експериментах з фотодисоціації дийодиду ртуті [167, 170], а також в наших експериментах в умовах бар'єрного розряду на суміші парів дийодиду ртуті, ксенона і гелія [158].

3.4.3. Обговорення результатів досліджень

Обговоримо результати досліджень спектральних характеристик плазми високочастотного БР атмосферного тиску суміші. Наявність тих чи інших смуг і ліній в спектрі випромінювання розряду, перш за все, залежить від компонентного складу кожної суміші і парціальних тисків компонент. Інтенсивність випромінювання виявлених спектральних смуг і ліній при робочих парціальних тисках визначається константами швидкостей збудження і гасіння енергетичних рівнів атомів і молекул електронами, концентраціями електронів і компонент суміші в газорозрядної плазмі [141].

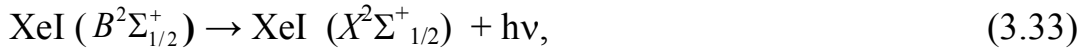
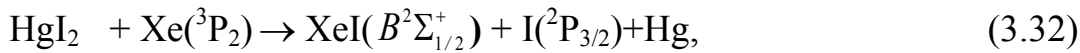
Емісія спостережень спектральних переходів може бути ініційована наступними реакціями [163,164,175-180]:



$$\lambda_{\text{макс.}} = 443 \text{ нм}$$



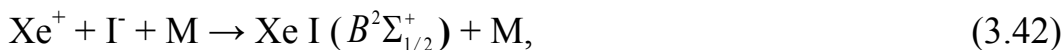
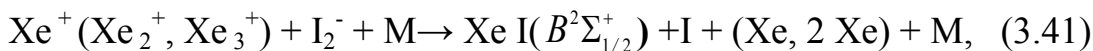
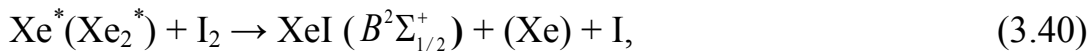
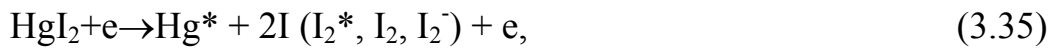
$$\lambda_{\text{макс.}} = 306 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{макс.}} = 253, 320 \text{ нм}$$



$$\lambda_{\text{макс.}} = 342 \text{ нм}$$



де M - концентрації молекул або атомів, які гасять (HgI₂, Xe, Ne),

$\Delta E_{1,2}$ - різниця енергій $C^2\Pi_{1/2}$, $D^2\Pi_{3/2}$ та $B^2\Sigma_{1/2}^+$ - стан.

Реакції (3.23) і (3.24) відомі як основні джерела HgI* молекул, ефективний переріз для яких складає величину $(1,2 - 3,0) \times 10^{-17} \text{ см}^2$ [163, 164]. Крім того, монойодид ртуті може бути утворений у реакції (3.25) внаслідок виникнення молекул дийодиду ртуті в стані D при зіткненні з електронами (D - стан є сумою декількох станів, розташованих між 5.7 еВ та 9.5 еВ (порог іонізації HgI₂) [175-177]. Емісія з D - стану молекул HgI₂ не спостерігається, так як даний стан швидко дисоціює з утворенням електронно-збуджених молекул HgI* в $C^2\Pi_{1/2}$, $D^2\Pi_{3/2}$ - станах [167]. Ці стани збуджуються також при зіткненнях молекул дийодиду ртуті з атомами ксенна в метастабільних станах (³P₂) в

реакції (3.26). А в реакції (3.27) вони релаксують з високою ефективністю в $B^2\Sigma_{1/2}^+$ - стан монойодиду ртуті [167].

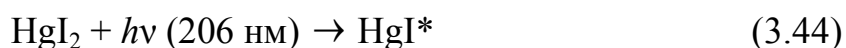
В додаток до реакції (3.32), реакції (3.40), (3.41), (3.42) можуть бути ефективним джерелом утворення ексиплексних молекул XeI ($B^2\Sigma_{1/2}^+$). Реакція (3.40) є «гарпунною» реакцією між $\text{Xe}^*(\text{Xe}_2)$ та (I_2) молекулами, в той час як реакції (3.41), (3.42) є іонно-іонною рекомбінацією [140]. Наявність різних смуг і ліній у спектрі випромінювання розряду залежить насамперед від складу кожної газопарової суміші та парціального тиску компонентів. Інтенсивність випромінювання виявлених спектральних смуг та ліній при робочому парціальному тиску визначається константами швидкості збудження атомів і молекул електронами, густинами електронів та компонентами сумішей в газорозрядній плазмі [140].

Збільшення яскравості випромінювання молекул HgI ($B \rightarrow X$) в розряді у парах дийодиду ртуті, ксенонової та неонової суміші (таблиця) порівняно з розрядом на суміші без ксенона (рисунок 3.25). Це може бути спричинено процесом перенесення енергії до молекули дийодиду ртуті при зіткненні з атомами ксенона в метастабільному стані (3P_2) та гасіння атомами ксенону з $C^2\Pi_{1/2}$, $D^2\Pi_{3/2}$ -станів з безвипромінювальним переходом в $B^2\Sigma_{1/2}^+$ -стан (реакції 3.26, 3.27). Процес 3.27) був знайдений в експериментах з фотодисоціації дийодиду ртуті [167, 170], а також у наших експериментах із збудженням молекул HgI^* в умовах бар'єрного розряду на суміші HgI_2 : Xe : Ne на частоті іпульсу накачки суміші до 20 кГц [158]. Очевидним аргументом на користь цього є зменшення яскравості системи HgI ($C \rightarrow X$) діапазонів випромінювання (таблиця).

Різке зменшення інтенсивності спектральних ліній атомів неона в діапазоні 580-750 нм в розряді на цій суміші пояснюється процесом іонізації Пеннінга атомів ксенона [181]:



У цих експериментах у спектрах випромінювання плазми не проявляється резонансна спектральна лінія атома йоду при $\lambda = 206$ нм, через поглинання випромінювання молекулами дийодиду ртуті в процесі [166].



Зменшення амплітуди сплесків на осцилограмах імпульсів струму (рисунок 3.24), як в позитивному, так і в негативному півперіодах, як нагрівання суміші, мабуть, пояснюється тим, що при збільшенні концентрації парів дийодиду ртуті збільшується внесок процесу (3.24) утворення негативного іона йоду і зменшується концентрація електронів, відповідно.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3

1. Виявлено параметри плазми при яких енергетичні характеристики газорозрядних ексиплексних джерел випромінювання на парах дийодиду ртуті з гелієм, неоном, ксеноном та азотом максимальні, а саме встановлено: функції розподілу електронів за енергіями, транспортні характеристики електронів, питомі втрати потужності розряду на електронні процеси, а також константи швидкості процесів: пружного і непружного розсіяння електронів на компонентах робочої суміші в залежності від величини приведенного електричного поля. Для розряду в суміші парів дийодиду ртуті, гелію та азоту максимальні значення концентрації електронів змінювались в межах $2.2 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ – $4.5 \times 10^{18} \text{ м}^{-3}$ при збільшенні величини параметра E/N від 1 Тд до 100 Тд. Температура електронів збільшувалася від 6960 К до 148480 К. Частка потужності розряду, що йде на процес збудження електронами молекул моноїодиду ртуті досягала максимуму 5.5% при значенні параметра E/N рівному 12 Тд для електронного стану $V^2\Sigma_{1/2}^+$. Константа швидкості збудження $V^2\Sigma_{1/2}^+$ стану складає $(1.4-2.3) \times 10^{-14} \text{ м}^3/\text{с}$ для приведенного електричного поля $E/N = 25-75 \text{ Тд}$, при якому в умовах експерименту спостерігалася максимальна потужність випромінювання в фіолетово-синьій спектральній області ($\lambda_{\text{макс.}} = 444 \text{ нм}$).

Для розряду на суміші парів дийодиду ртуті і гелію середні енергії електронів, частки потужності розряду на процеси збудження електронами ексиплексних молекул моноїодиду ртуті, константа швидкості процесу, що призводить до утворення молекул моноїодиду ртуті були вищими.

2. Визначено спектральні, інтегральні, електричні, енергетичні та часові характеристики випромінювання плазмового джерела збудження ексиплексних молекул, а також кількісні характеристики ефективності процесів збудження ексиплексних молекул. Процеси і механізми, що ведуть до збільшення енергетичних параметрів ексиплексних джерел одночасного випромінювання спектральних смуг в ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонів.

Встановлено, що збільшення яскравості випромінювання молекул HgI у парах дийодиду ртуті, ксенонової та неонової суміші порівняно з сумішшю без ксенону спричинено процесом перенесення енергії до молекули дийодиду ртуті при зіткненні з атомами ксенону в метастабільному стані (3P_2) та гасінні атомами ксенону з $C^2P_{1/2}$, $D^2P_{3/2}$ -станів з безвипромінювальним переходом в $B^2\Sigma^+_{1/2}$ -стан.

3. Розроблено взірці ексиплексної лампи атмосферного тиску, що одночасно випромінюють спектральні смуги у видимому та ультрафіолетовому діапазонах спектру.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Встановлено, що перенапружений наносекундний розряд в повітрі між електродами з цинку, міді, нержавіючої сталі і халькопіритів є селективним джерелом УФ-випромінювання (200-300 нм); досягнуто максимальний імпульсний енергетичний внесок в плазму – 4 МВт при енергії, що вносилась в розряд за один імпульс 0,1 Дж; найбільш імовірним механізмом збудження УФ-випромінювання атомів та іонів перехідних металів є прямі і ступінчаті електронні процеси та реакції електрон-іонної рекомбінації одно-двозарядних іонів металу з електронами;

Синтезовано тонкі плівки на основі наноструктур оксидів міді, цинку і заліза з розмірами 2-40 нм та виявлено, що при асистуванні напилення цих плівок УФ- випромінюванням плазми в спектральному діапазоні 200-250 нм утворюються вузькі смуги просвітлення наноструктурованих плівок в синьо-голубій ділянці спектру, що може бути зумовлено утворенням радіаційних дефектів в цих плівках.

Встановлено оптичні характеристики та параметри робочого середовища (газорозрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з інертними газами і азотом) однохвильової та багатохвильової ексиплексних ламп. Виявлені механізми введення енергії розряду на верхні енергетичні рівні ексиплексних молекул, що випромінюють одночасно в ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонах, які дали можливість здійснити ефективну перекачку енергії зовнішнього джерела.

Рекомендовано розробити дослідні зразки точкових джерел бактерицидного УФ випромінювання з ектонним механізмом внесення матеріалу електродів в плазму, що випромінюють в спектральному інтервалі 200-250 нм інтенсивні спектральні лінії атомів і однозарядних іонів металів, які одночасно є і джерелом потоків наноструктур оксидів перехідних металів (Cu, Zn, Fe тощо), які перспективні для використання в медицині і біотехнологіях; при напорошенні наноструктур халькопіритів ($CuInSe_2$, $CbSbSe_2$) на

діелектричну підкладку шляхом розпилення халькопіритових електродів в якості діагностичних спектральних ліній для контролю товщини плівки в режимі реального часу перспективно використання наступних інтенсивних спектральних ліній розпорошених хімічних елементів: 324,7 нм CuI; 451,1 нм InI; 287,8 нм SbI; рекомендовано для оцінок параметрів плазми перенапруженого розряду тривалістю 50-150 нс в повітрі атмосферного тиску при міжелектродній віддалі 1-5 мм і величині амплітуди імпульсу напруги 1-30 кВ використовувати програму для визначення електронних кінетичних коефіцієнтів шляхом розв'язу кінетичного рівняння Больцмана для функції розподілу електронів за енергіями - <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr>.

Рекомендовано використовувати біполярний наносекундний розряд в повітрі атмосферного тиску для синтезу наноструктур оксидів міді і цинку, а також халькопіритів на діелектричній підкладці при умовах інтенсивного опромінення підкладки короткохвильовим УФ випромінюванням плазми з ектонним внесенням матеріалу електродів, перспективно для покращення електричних характеристик цих наноструктур і впливу на їх спектри пропускання в видимій області довжин хвиль.

Рекомендовано створити взірці ексіплексної лампи атмосферного тиску, що випромінюють одночасно спектральні смуги у видимому та ультрафіолетовому спектральних діапазонах і що дозволить підвищити ККД в технологіях штучного фотосинтезу за рахунок точного вибору спектральних смуг в різних спектральних діапазонах випромінювання та забезпечить одночасне руйнування небезпечних для життя людини хімічних сполук і біологічних об'єктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ю.Д. Корольов, Г.А. Месяц Физика импульсного пробоя газов // М.:Наука. 1991. 224 с.
2. Л.П. Бабич, Т.В. Лойко, В.А. Цукерман Высоковольтный наносекундный разряд в плотных газах при больших перенапряжениях, развивающийся в режиме убегания электронов // Успехи физических наук. 1990. Т.160, вып.7. С.49-82.
3. В. Ф. Тарасенко, С. И. Яковленко Механизм убегания электронов в плотных газах и формирование мощных субатомных электронных пучков // Успехи физических наук. 2004. Т.174, вып.9. С. 953-971.
4. Л.П. Бабич Анализ нового механизма убегания электронов и рекордных токов убегających электронов, достигнутых в разрядах в плотных газах // Успехи физических наук. 2005. Т.175, вып.10. С.1069-1091.
5. A. Bataller, J. Koulakis, S. Pree, and S Putterman Nanosecond high-power dense microplasma switch for visible light // Applied Physics Letters. 2014. Vol.105. 223501.
6. М.В. Ерофеев, М.А. Шулепов, В.Ф. Тарасенко Применение диффузного разряда, формируемого убегающими электронами в потоке азота атмосферного давления, для очистки и оксидирования поверхности алюминия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 1. С.8-13.
7. М. И. Ломаев, Д. В. Рыбка, Д.А. Сорокин, В.Ф. Тарасенко Эксилампы на инертных газах и их смесях с возбуждением объемным разрядом, инициируемым пучком убегающих электронов // Оптический журнал. 2012. Т.79, №8. С.70-75.

8. С.В. Автаева, О.С. Жданов, А.А. Пикулев, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко Новые направления в научных исследованиях и применениях эксиламп. Монография // 2013. Томск. STT. 240 с.

9. М.В. Ерофеев, Е.Х. Бакшт, В.Ф. Тарасенко, Ю.В. Шутько Миниатюрная УФ лампа, возбуждаемая субнаносекундными импульсами напряжения // Квантовая электроника. 2010. Т.40, № 6. С.561-564.

10. Е.Х. Бакшт, В.Ф. Тарасенко, Ю.В. Шутько, М.В. Ерофеев Точечный источник УФ-излучения с частотой 1 кГц и короткой длительностью импульса» // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. № 11. С.91-94.

11. А.В. Козырев, В.Ю. Кожевников, И.Д. Костыря, Д.В. Рыбка, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц Излучение диффузного коронного разряда в воздухе атмосферного давления // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т.24, № 11. С.1009-1017.

12. E.Kh. Baksht, V.F. Tarasenko, Yu.V. Shut'ko, V.V. Erifeev Point-like pulse-periodic UV radiation source wich a short duration // Quantum Electronics. Vol.42, N 2. P.153-156.

13. Ю.Д. Королев, Месяц Г.А. Автоэмиссионные и взрывные процессы в газовом разряде. Новосибирск:. Наука. 1982. 255 с.

14. С.П. Бугаев, Е.А. Литвинов, Г.А. Месяц, Д.И. Проскуровский Взрывная эмиссия электронов // Успехи физических наук. 1975. Т.115, вып.1. С.101-120. 15. Г.А. Месяц Эктон - лавина электронов // Успехи физических наук. 1995. Т.165, №6. С.601-626.

16. В.В. Ахмадеев, Л.М. Василяк, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцев, Г.А. Куркин Искровой пробой воздуха наносекундными импульсами напряжения // Журнал технической физики. 1996. Т.66, вып.4. С.58-67.

17. А.В. Перминов, А.А. Тренькин Микроструктура токовых каналов наносекундного искрового разряда в воздухе атмосферного давления в

однородном и резко неоднородном электрических полях // Журнал технической физики. 2005. Т.75, вып.9. С.52-55.

18. В.И. Карелин, А.А. Тренькин Самоподобная пространственная структура бесстримерного разряда наносекундного диапазона // Журнал технической физики. 2008. Т.78, вып.3. С.29-35.

19. В.И. Карелин, А.А. Тренькин Формирование микроструктуры высоковольтных наносекундных диффузных разрядов в резко неоднородной геометрии // Журнал технической физики. 2008. Т.78, вып.9. С.134-137.

20. В.И. Карелин, А.А. Тренькин, Ю.М. Шибитов, О.М. Блинова, И.С. Ясников Морфология отпечатков токовых каналов искрового разряда в воздухе в промежутке «острие-плоскость» // Журнал технической физики. 2016. Т.86, вып.10. С.54-57.

21. В.И. Карелин, А.А. Тренькин, Ю.М. Шибитов, О.М. Блинова, И.С. Ясников Микроструктура областей воздействия искрового разряда на поверхность плоского медного электрода в воздухе в промежутке «острие-плоскость» // Журнал технической физики. 2017. Т.87, вып.9. С.1411-1415.

22. Э.И. Асиновский, А.А. Петров, И.С. Самойлов Эрозия медного катода в отрицательном коронном разряде // Журнал технической физики. 2008. Т.78, вып.2. С.137-139.

23. М.И. Баранов Оценка электроэрозионного износа массивных однородных металлических электродов высоковольтных сильноточных искровых воздушных коммутаторов атмосферного давления // Електротехніка і Електромеханіка. 2009. № 5. С.44-48.

24. М.И. Баранов, С.В. Рудаков Приближенный расчет энергосодержания и электрической эрозии электродов в сильноточном воздушном разряде атмосферного давления // Електротехніка і Електромеханіка. 2017. № 3. С.32-39.

25. А.А. Тренькин, В.И. Карелин, Ю.М. Шибитов, О.М. Блинова Параметры микроструктуры эрозионных областей при воздействии искрового

разряда на поверхность медного электрода в воздухе // Журнал технической физики. 2018. Т.88, вып.10. С.1520-1525.

26. A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, and Ya.Ya. Kozak Emission Characteristics of the Cathode Region of Nanosecond Discharge in Atmospheric Pressure Air // Optics and Spectroscopy. 2014. Vol.116, №.4. P.552-556.

27. A.K. Shuaibov, G.E. Laslov, A.I. Minya, and Z.T. Gomoki Characteristics and Parameters of Nanosecond Air Discharge Plasma between Chalcopyrite Electrodes // Technical Physics Letters. 2014. Vol.40, №.11. P.963-965.

28. А.К. Шуайбов, А.Й. Миня, З.Т. Гомоки, В.В. Данило, Р.В. Пинзеник Характеристики сильнотоочного импульсного разряда в воздухе с эктонным механизмом инжекции паров меди в разрядный промежуток // Электронная обработка материалов. 2018. Т.54, № 1. С.46-50. DOI: 10.5281/zenodo.1168351.

29. О.К. Шуайбов, А.Й. Миня, М.П. Чучман, А.О. Малінін, В.В. Данило, З.Т. Гомоки Характеристики і параметри плазми перенапруженого наносекундного розряду в повітрі з малими домішками парів перехідних металів // Український фізичний журнал. 2018. Т.63, №9. С. 790-801. <<https://doi.org/10.15407/ujpe.63.9.790>>

30. A.Shuaibov, A. Minya, Z. Gomoki, R. Critzak, G. Laslov and I. Shevera The Formation of Excited Molecules Chloride Argon, Chlorine and Hydroxyl Radicals in the Nanosecond Barrier Discharge // Journal of Electrical Engineering. 2014. V.2. N 2. P.96-100

31. Shuaibov A.K, Grizak R.V. Optical characteristics of UV-VUV lamps on the electronic-vibrational transition of the hydroxyl radical pumped by a nanosecond capacitive discharge // High. Volt. – 2017, - V.2, N 2, -P.78-81.

32. Шуайбов О.К., Грицак Р.В. «Ультрафіолетові лампи на радикалах гідроксилу та ексиплексних молекулах з накачуванням наносекундним бар'єрним розрядом». Монографія. -Ужгород. 2018. Видавництво ЗВО «Ужгородський національний університет» «Говерла» – 114 с.

33. Шуайбов О.К., Грабова І.А., Шевера І.В. «Газорозрядні УФ–ВУФ експлексні і галогенні лампи низького тиску». Монографія. –Ужгород.2018. Вид-во ЗВО «Ужгородський національний університет» «Говерла».-260 с.
34. Д.В. Белоплов, В.Ф. Тарасенко, Д.А. Сорокин, М.И. Ломаев Формирование стримеров шаровидной формы при субнаносекундном пробое газов высокого давления в неоднородном электрическом поле // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т.106, вып.10. С.627-632.
35. David Z. Pai, Gabi D. Stancu, Deanna A. Lacoste and Christophe O. Laux Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure – the glow regime // Plasma Sources Sci Technol. 2009. Vol.18. 045030 (7 pp).
36. David Z. Pai, Deanna A. Lacoste and Christophe O. Laux Nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure – the spark regime // Plasma Sources Sci Technol. 2010. Vol.19. 065015 (10 pp).
37. van der Horst R.M., Verreycken T., van Veldhuizen E.M., and Bruggerman P.J. Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure N₂ and N₂/H₂O mixtures // J.Phys.D: Appl. Phys. 2012 . Vol.45. 345201 (11 pp).
38. J.M. Palomares, A. Kohut, G. Galbacs, R. Engeln, and Zs. Geretovszky A time – resolved imaging and electrical study on a high current atmospheric pressure spark discharge // Journal of Applied Physics. 2015. Vol.118. 233305.
39. К.А. Прилепа, А.В. Самусенко, Ю.К. Стишков Методы расчета пробивного напряжения воздушных промежутков в слабо- и сильнонеоднородном поле // Теплофизика высоких температур. 2016. Т.54, №5 С.693-700.
40. Ф.Г. Рутберг, В.В. Гусаров, В.А. Коликов, И.П. Воскресенская, В.Н. Снегов, А.Ю. Стогов, И.А. Черепкова Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде // Журнал технической физики. 2012. Т.82, вып.12. С.33-36.

41. M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol.122. 020901.

42. Е.В. Паркевич, С.И. Ткаченко, А.В. Агафонов, А.Р. Мангалеев, В.М. Романова, Т.А. Шелковенко, С.А. Пикуа Исследование предпробойной стадии газового разряда в диоде с острым катодом с помощью лазерного зондирования // *ЖЭТФ*. 2017. Т.151, вып.4. С.627-636.

43. Е.В. Паркевич, А.И. Хирьянова, А.В. Агафонов, С.И. Ткаченко, А.Р. Мангалеев, Т.А. Шелковенко, А.В. Огинов, С.А. Пикуа Особенности формирования прианодной плазмы на ранней стадии наносекундного разряда в воздухе // *ЖЭТФ*. 2018. Т.153, вып.3. С.504-513.

44. Runaway electrons preionized diffuse discharge / Ed. by V.F. Tarasenko. – New York: Nova Science Publishers Inc., 2014. 578 p.

45. D. Levko, S. Yatom, V. Vekselman, and Ya E. Krasik Electron emission mechanism during the nanosecond high-voltage pulsed discharge in pressurized air // *Applied Physics Letters* 2012. Vol.100. 084100.

46. Dmitri Levko Electron kinetics in a microdischarge in nitrogen at atmospheric pressure // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol.114. 223302.

47. Dmitry Levko, and Laxminarayan L.Raja Early stage time evolution of a dense nanosecond microdischarge use in fast switching applications // *Physics of Plasmas*. 2016. Vol.22. 123518.

48. О.К. Шуаїбов «Багатоелектродний коронний розряд в газах високого тиску». 2015. Ужгород. Видавництво УжНУ «Говерла». 136 с.

49. Миня О.Й., Шуаїбов О.К., Гомокі З.Т., Данило В.В., Чаварга М.М. Кукрі Л.Е. Оптичні характеристики наносекундного розряду на суміші повітря з парами цинку // *Вісник Ужгородського університету. Фізика*. 2016. Вип.39. С.93-99.

50. О.К. Шуайбов, О.Й. Миня, З.Т. Гомоки, В.В. Данило Безвiконна, точкова, ультрафiолетова лампа. // Патент на корисну модель. У 2016 04596, 10.11.2016, Бюл. №21.

51. Э.Д. Курбанов, А.В. Горин Области свечения наносекундного импульсного разряда в атмосферном воздухе при различных конфигурациях потенциального электрода // Управляющие технологии и покрытия. 2009. №9. С.12-16.

52. Е.Х. Бакшт, А.Г. Бураченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, В.Ф. Тарасенко Источник импульсно-периодического УФ излучения на основе объемного разряда, инициируемого в азоте пучком электронных лавин. // Квантовая электроника.2015. Т.45, №4. С.366-370.

53. А.В. Козырев, В.Ю. Кожевников, И.Д. Костыря, Д.В. Рыбка, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц Излучение диффузного коронного разряда в воздухе атмосферного давления // Оптика атмосферы и океана. 2011, Т.24, №11. С.1009-1017.

54. Д.В. Рыбка, А.Г. Бураченко, В.Ю. Кожевников, А.В. Козырев, В.Ф. Тарасенко Влияние давления азота на характеристики рентгеновского излучения при переходе от диффузного к коронному разряду // Оптика атмосферы и океана. 2014, Т.27, №4. С.311-315.

55. В.Ф. Тарасенко, Е.Х. Бакшт, А.Г. Бураченко, М.И. Ломаев Характеристики излучения азота при субнаносекундном пробое в сильно неоднородном электрическом поле при положительной полярности электрода // Прикладная физика. 2016. №4. С.49-53.

56. P.L. Smith, C. Heise, J.R. Esmond, R.L. Kurucz Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz (Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge, 1995.

57. J.E. Sansonetti, W.C. Martin Handbook of basic atomic spectroscopic data // J.Phys. Chem. 2005. Ref. Data, Vol.34, P.1559.

58. С.И. Максимов, А.В. Кренина, Н.С. Фомина, Л.Н. Галль Комбинированный излучатель для спектрофотометров на область спектра 200-1000 нм // Научное приборостроение. 2015. Т.25, № 1. С.36-41.

59. V. I. Tyutyunnikov Spectra of ZnO superdispersed particles in an electric field // East. Eur. J. Phys. 2015. V.2, N 3. P.64-69.

60. В.С. Курбанисмаилов, О.А. Омаров, Г.Б. Рахимханов, М.А. Арсланбеков, Х.М. Абакарова, Али Рашид Аббас Али Оптическое излучение импульсного объемного разряда в He высокого давления // Успехи прикладной физики. 2014. Т.2, №3. С.234-242.

61. A.N. Gomoni Radiative Decay np^2 autoionization States under dielectronic Recombination of the Zn^+ and Cd^+ Ions // Journal of Applied Spectroscopy. 2015. Vol.82, №1. P.17-22.

62. В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития // Успехи физических наук. 2016. Т.186, №8. С.801-852.

63. Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S-Se) // Успехи физических наук. 2017. Т.187, №2. С.173-191.

64. M.P. Chuchman, G.E. Laslov, A.K. Shuaibov, L.L. Shimon Emission characteristics and parameters of CuInSe₂ laser torch plasma // Ukr. J. Phys. 2012. Vol.57, №.1. P.23-29.

65. M.P. Chuchman, G.E. Laslov, and A.K. Shuaibov Radiation Dynamics of Low-Energy Laser Plasma of CuSbSe₂ Polycrystalline // High Temperature. 2014. Vol.52, №4. P.497-500.

66. Mardanian M., Nevar A.A., Nedel'ko M., Tarasenko N.V. Synthesis of colloidal CuInSe₂ nanoparticles by electrical spark in liquid // The European Physical Journal D. 2013. 67:208. -6 p.

67. А.К. Шуаибов, А.Й. Миня, А.Л. Енеди, И.В. Шевера, З.Т. Гомоки, В.В. Данило Характеристики наносекундного разряда с жидким неметаллическим электродом в воздухе // Электронная обработка материалов. 2017. Т.53, № 2. С.45-49. DOI:10.5281/zenodo.1053272.

68. О.К. Шуаибов, О.Й. Миня, З.Т. Гомоки, Данило В.В. Спосіб наноструктурування поверхні скла в повітрі атмосферного тиску // Пат. (корисна модель) №120612, 10.11.2017 р. Бюл. №21, “Ужгородський національний університет”.

69. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. Москва: Мир, 1971. 552 с.

70. Kenneth G. Grant, George L. Paul Electron temperature and density profiles of excimer laser-induced plasmas // Applied Spectroscopy, 1990, V.44, №.8. P.1349-1354.

71. Alekander K Shuaibov, Alekander Y Minya, Mikaylo P Chuchman, Antonina A Malinina, Alekander N Malinin, T Zoltan Gomoki and Yanosh Ch Kolozvari Optical Characteristics of overstressed nanosecond discharge in atmospheric pressure air between Chalcopyrite electrodes // Plasma Research Express. 2018 (pp).

72. Smith, P. L.; Heise, C.; Esmond, J. R.; Kurucz, R. L. Atomic Spectral Line Database from CD-ROM 23 of R.L. Kurucz (Smithsonian Astrophysical Observatory, Cambridge, 1995.

73. Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of basic atomic spectroscopic data // J. Phys. Chem. 2005. Ref. Data, Vol.34, P.1559.

74. Laslov Geza, Shuaibov Alexander, Szegeli Sandor and Laszlo Elemer Spectroscopic Diagnostics of Sparc Discharge Plasma at Atmospheric Pressure // J. Chem. Eng. 2014. V.8. P.302-305.

75. Г.Е. Ласлов, М.П. Чучман, Я.Ю. Козак, О.К. Шуаибов Оптичні характеристики іскрового розряду з композимційними і металевими

электродами // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2014. № 35. С. 121-123.

76. Д. А. Сорокин, М.И. Ломаев, Т.И. Банокіна, В.Ф. Тарасенко Определение плотности и температуры электронов, а также напряженности электрического поля в плазме высоковольтного наносекундного разряда в азоте атмосферного давления, инициируемого пучком убегающих электронов // Журнал технической физики. 2014. Т.84, вып.8. С.13-20.

77. А.С. Пашина, А.В. Ефимов, В.Ф. Чиннов Оптические исследования многокомпонентной плазмы капиллярного разряда. Сверхзвуковой режим истечения. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т.55, № 5. С.669-684.

78. В.Ю. Кожевников, А.В. Козырев, Н. М. Дмитриева Теоретическое 0 – D моделирование субнаносекундного газового разряда высокого давления // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. 2014. Т.57, №3/2. С.130-133.

80. R.V. Semenyshin, A.N. Veklich, I.L. Babich, V.F. Boretskij Spectroscopy peculiarities of thermal plasma of arc discharge between electrodes with Zn admixtures // Advances in Space Research. 2014. Vol.54. pp.1235-1241.

81. R. Semenyshin, V. Boretskij I. Babich, A. Veklich Electron density of electric arc plasma in silver vapours // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка. Радіофізика і електроніка. 2014. № 14 С.41-44.

82. V.F. Tarasenko, E.I. Lipatov, D.V. Grigor'ev and D.E. Genin Excitonic states in diamond in the spectral of optical absorption and luminescence // 6th Intern. Congress "Energy Fluxes and Radiation Effects" IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1115 (2018) 052026 doi: 10.1088/1742-6596/1115/5/052026

83. М.И. Ломаев, Б.А. Нечаев, В.Н. Падалко, Г.Н. Дудкин Генерация нейтронов при наносекундном высоковольтном разряде в дейтерии при низком давлении // ЖТФ. 2015. Т.85, вып.4. С.152-155.

84. R.K. Gangwar, A. Hamdan, and L. Stafford Nanoparticle synthesis by high-density plasma sustained in liquid organosilicon precursors // Journal of Applied Physics. 2017. Vol.122, 243301.

85. Г.Г. Савенков, С.А. Рашковский, В.А. Морозов, А.А. Лукин и др Инициирование высоковольтным электрическим разрядом взрывчатых превращений в энергонасыщенных материалах с наноразмерными добавками // ЖТФ. 2017. Т.87, вып.9. С.1327-1335.

86. М.В. Ерофеев, Е.Х. Бакшт, А.Г. Бураченко, В.Ф. Тарасенко Условия равно-мерного воздействия на анод плазмы импульсного диффузного разряда, формируемого за счет убегающих электронов // ЖТФ. 2015. Т.85, вып.9. С.56-61.

87. В.С. Бураков, В.В. Кирис, Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.В. Тарасенко Комбинированный газожидкостный источник плазмы для синтеза наночастиц // Журнал прикладной спектроскопии. Т.83, №4. С.633-639.

88. Ф.Г. Рутберг, В.В. Гусаров, В.А. Коликов, И.П. Воскресенская, В.Н. Снегов, А.Ю. Стогов, И.А. Черепкова Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде // Журнал технической физики. 2012. Т.82, вып.12. С.33-36.

89. T. E. Itina, A. Voloshko, Nanoparticle formation by laser ablation in air and by spark discharge at atmospheric pressure Appl. Phys. B // Laser and Optics. 2013. DOI: 10. 1007/s00340-013-5490-6.

90. D.Z. Pai, S. Kumar, I. Levechenko, D.A. Lacoste, C. O. Laux, and K. Ostrikov Nanomaterials synthesis in air at atmospheric pressure using nanosecond repetitively pulsed spark discharges // Abstract for the 6th International Workshop on Microplasmas, Paris, April 3-6, 2011. P.73.

91. А.Х. Абдуев, А.Ш. Асваров, А.К. Ахметов, Р.М. Эмиров, В.В. Беляев УФ-ассистирование процесса роста прозрачных проводящих слоев на основе оксида цинка // Письма в ЖТФ. 2017. Т.43, вып.22. С.40-47.

92. A.K. Shuaibov, A.Y. Minya, A.A. Malinina, A.N. Malinin, V. V. Danilo, M.Yu. Sichka, I.V. Shevera Synthesis of Copper Oxides Nanostructures by an Overstressed Nanosecond Discharge in Atmospheric Pressure Air Between Copper Electrodes // American Journal of Mechanical and Materials Engineering. 2018; 2(1) 8-14; <http://www.Sciencepublishinggroup.Com/j/ajmme>; doi: 10.11648/j.ajmme.20180201.

93. Alekander Shuaibov, Alekander Minya, Antonina Malinina, Alekander Malinin, Roman Golomd, Igor Shevera, Zoltan Gomoki and Vladislav Danilo Synthesis of nanostuctured transition metal oxides by a nanosecond discharge in air wich assistance of the deposition process by plasma UV-radiation // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 9(2018) 035018 (7 pp). <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6254/aadc4b>

94. О.К. Шуаїбов, О.Й. Миня, З.Т. Гомокі, Данило В.В. Спосіб синтезу наноструктур оксиду міді в наносекундному розряді з електролітичним електродом // Пат. (корисна модель) №120072, 25.10.2017, Бюл. № 20, ДВНЗ “Ужгородський національний університет”.

95. О.К. Шуаїбов, О.Й. Миня, З.Т. Гомокі, Данило В.В. Спосіб наноструктурування поверхні скла в повітрі атмосферного тиску // Пат. (корисна модель) №120612, 10.11.2017 р. Бюл. № 21, ДВНЗ “Ужгородський національний університет”.

96. І.В. Шевера, О.Й. Миня, О.К. Шуаїбов, М.Ю. Січка, В.В. Данило, З.Т. Гомокі Спектри пропускання (поглинання) тонких наноструктурованих плівок на основі Zn, Cu, Fe та їх оксидів // ІЕФ-2017. Матеріали міжнародної конференції молодих вчених і аспірантів. Ужгород, 23-26 травня 2017 рр.152-153.

97. Oleksandr Mynia, Aleksander Shuaibov, Roman Holomb, Vladislav Danylo, Igor Shevera, Volodymyr Mitsa Synthesis of Nanostructures under Action of the strongly overstrained nanosecond Discharge in the Air atmospheric pressure // Proceedings of the XIII International Conference “Electronics and Applied Physics”.

October 24-27, 2017, Kyiv. Ukraine. Taras Shevchenko National University, pp.153-154. [http:// <aphys.rpd.knu.ua/wp-content/uploads/2017/10/Book Of Proceedings-APHYS-2017.pdf>](http://aphys.rpd.knu.ua/wp-content/uploads/2017/10/Book%20Of%20Proceedings-APHYS-2017.pdf)

98. Бозон Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях // Квантовая электроника 2003. Т.33, №8. С.714-720.

99. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях //Труды ИОФАН им. А.М. Прохорова. РАН. 2004. Т.60. С.83-107.

100.Бармина Е.В., Барбероглу М., Зорба В., Симакин А.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. Образование наноструктур на поверхности тантала при его лазерной абляции в воде // Квант. электроника 2009. Т.39, №1. С.89-93.

101. Lomaev M.I., Rybka D.V., Sorokin D.A., Tarasenko V.F., and Krivonogova K.Yu. Radiative Characteristics of Nitrogen upon Excitation by Volume Discharge Initiated by Runaway Electron Beam // Optics and Spectroscopy. 2009. Vol.107.N 1. P.33-40.

102. Елистратов Е.А., Кузнецов А.П. Масленников С.П., Протасов А.А., Школьников Э.А. Измерение параметров импульсного объемного разряда наносекундной длительности в воздухе атмосферного давления // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38, вып.17. С.31-38.

103. Лепехин Н.М., Присеко Ю.С., Пуресев Н.И., Филиппов В.Г. Объемная импульсная корона при импульсно-периодическом наносекундном разряде отрицательной полярности в коротких промежутках с потоком воздуха атмосферного давления // Письма в ЖТФ. 2014. Т.40, вып.12. С.59-65.

104. А.К. Шуайбов, Г.Э. Ласлов, Я.Ю. Козак Эмиссионные характеристики катодной части наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления // Оптика и спектроскопия. 2014. Т.116, №.4. С.593-597.

105. Laslov Geza, Shuaibov Alexander, Szegeli Sandor and Laszlo Elemer Spectroscopic Diagnostics of Sparc Discharge Plasma at Atmospheric Pressure // J. Chem. Eng. 2014. V.8. P.302-305.

106. Рутберг Ф.Г., Гусаров В. В., Коликов В.А., Воскресенская И.П., Снетов В.Н., Стогов А.Ю., Черенкова И.А. Исследование физико-химических свойств наночастиц, полученных с помощью импульсных электрических разрядов в воде // ЖТФ. 2012. Т.82, вып.12. С.33-36.

107. Гайсин А.Ф., Гумеров А.З., Абдуллин И.Ш. Получение оксидного порошка в струйном многоканальном разряде между электролитическим анодом и металлическом катодом при атмосферном давлении // Перспективные материалы. 2007. № 1. С.73-77.

108. Бураков В.С., Невар М.И., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Образование наночастиц оксида цинка при электрических разрядах в воде // Письма в ЖТФ. 2008. Т.34, вып.16. С.1-8.

109. Рутберг Ф.Г., Коликов В.А., Снетов В.Н., Стогов А.Ю., Абрамов Е.Г., Богомолова Е.В., Панина Л.К. Импульсные электрические разряды в воде как средство получения магнитных наночастиц для транспортировки микроорганизмов // ЖТФ. 2012. Т.82, вып.12. С.52-57.

110. A. Nadarajah, R. C. Word, J. Meiss, R. Konenkamp Flexible inorganic nanowire lightemitting diode // Nano Letters. 2008. Vol. 8, № 2. P. 534-537.

111. А.Х. Абдуев, А.К. Ахметов, А.Ш. Асваров Прозрачные проводящие тонкие пленки на основе ZnO, полученные магнетронным распылением композитной мишени ZnO:Ga-C // Письма в ЖТФ. 2014. Т.40, вып.14. С.71-78.

112. С. Моррисон Химическая физика поверхности твердого тела. М.: 1980. 488с.

113. K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi Effects of UV light irradiation and excess Zn addition on ZnO:Al film properties in sputtering process // Thin Solid Films. 1998. № 316. С.85-88.

114. Y.-K. Tseng, F.-M. Pai, Y.-C. Chen, C.-H. Wu Effects of UV Assistance on the Properties of Al-Doped ZnO Thin Films Deposited by Sol-Gel Method // Electron. Mater. Lett. 2013. №9. С.771-773.

115. Х. А. Абдуллин, М.Т. Габдуллин, В.В. Кудряшов, С.Е. Кумеков, Н.К. Саитова Влияние ультрафиолетовой засветки и влажности на спектры фотолюминисценции оксида цинка // Письма в ЖТФ. 2018. Т.44, вып.13. С.80-87.

116. Н.А. Булычев, М.А. Казарян, Л.Л. Чайков, И.С. Бурханов, В.И. Красовский Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 1. Метод получения частиц // Краткие сообщения по физике ФИАН 2014. № 9. С.33-39.

117. В.Е. Кайдашев, Е.М. Кайдашев, М. Peres, Т. Monteiro, M.R. Correia, N.A. Sobolev Оптические и структурные свойства наностержней ZnO, полученных методом импульсного лазерного распыления без катализатора // ЖТФ. 2009. Т.79, вып.11. С.45-49.

118. Э.Н. Заманова, Л.А. Алиева Структура и оптические свойства пленок окиси меди р Cu₂O, полученных низкотемпературным химическим осаждением // Fizika. 2008. Cild XIV, №3. С.194-196.

119. Б. Фарманфармас, М.Р. Рашидиан Вазири, Ф. Хаджиисмаилбаижи Исследование нелокального нелинейно-оптического отклика медных наноструктурированных пленок Квантовая электроника. 2014. Т.44, №11. С.1029-1032.

120. Д.А. Кудряшов, А.С. Гудовских, А.В. Бабичев, А.В. Филимонов, А.М. Можаров и др. Наноразмерные пленки Cu₂O : формирование методом ВЧ-магнетронного распыления, исследование структурных и оптических свойств // Физика и техника полупроводников. 2017. Т.51, вып.1. С.111-115.

121. О.А. Гололобова Особенности синтеза нанокompозитов цинка, меди, циркония излучением мощного лазера на парах меди в водных растворах ПАБ // Известия Самарского научного центра РАН. 2015. Т.17, №2. С.69-74.

122. А. А. Малинина, Л.Л. Шимон. Оптические характеристики и параметры плазмы эксиплексного излучателя сине - зелёного спектрального диапазона // Журнал технической физики .- 2012.- Т.82, №1, -С. 29-35.

123. A. A. Malinina, S. M. Starikovskaia M.M. Guivan, L.L. Shimon. Optical characteristics and parameters of DBD plasma based on multicomponent mixtures of mercury dibromide vapor with gases // Proceedings of the 12th International ESCAMPIG XXI, Viana do Castelo, Portugal, July 10-14 2012.

124. A.A. Malinina, S.M. Starikovskaya, A.K. Shuaibov. Optical characteristics of gas discharge plasma based on mixture of mercury dibromide vapor with krypton and helium// Proceedings of the VIII International conference «Electron and applied physics»-Kyiv.-2012.-P.150-152.

125. Патент на винахід № 98262 Україна, МПК H01S 3/097 (2006.01). Електророзрядна эксиплексна лампа з випромінюванням у синьо-зеленій області спектру / Малініна А.О.; заявник і патентовласник Державний вищий навчальний заклад „Ужгородський національний університет”.- № а 2011 04731; заявл. 18.04.2011; опубл.25.04.2012, Бюль.№8.

126. А.О. Малинина. Параметры газоразрядной плазмы барьерного разряда на смеси паров дибромида ртути, гелия и криптона. Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика.–2013. - Вип. 33. - С.110-115.

127. А. А. Малинина, А.Н. Малинин, А. К. Шуаибов. Оптические характеристики HgBr – эксилампы// Квантовая электроника.-2013. –Т.43, №8. – С.757-761.

128. А.А. Малинина, А.Н. Малинин. Оптические характеристики и параметры газоразрядной плазмы на смеси паров дибромида ртути и неона.

Фізика плазми. - 2013. Т.39., №12. - С.1131-1140. DOI: 10.7868/S0367292113120068

129. А.О. Малинина. Параметры газоразрядной плазмы барьерного разряда на смеси паров дибромида ртути, гелия и криптона // Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика.–2013. - Вип. 33. - С.110-115.

130. А.О. Малинина. Емісія ексиплексної молекули монобромиду ртуті в газорозрядній плазмі на суміші парів дибромиду ртуті та аргону// Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Фізика.–2014. - Вип. 36. - С. 144-150.

131. А.А. Малинина, С.М. Стариковская, А.Н. Малинин. Оптическая эмиссия и параметры плазмы барьерного разряда наносекундной длительности в смеси криптон/гелий и добавкой дибромида ртути //Оптика и спектроскопия.- 2014. - Т.117, №6, - С.20-31. DOI: 10.7868/S0030403414120150.

132. А.А. Малинина. Возбуждение эксиплексных молекул бромида криптона и монобромиды ртути в барьерном разряде на смеси паров дибромида ртути с криптоном и гелем // Тези доповідей Міжнародної конференції молодих учених і аспірантів ІЕФ, Ужгород.- 2013.- С. 114-115.

133. А.А. Malinina, S. M. Starikovskaya. Emission characteristics of DBD plasma based on mixture of mercury dibromide vapor, krypton and helium // Book of Abstr. 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Balatonalmadi (Hungary).- 2013.- MD11.

134. А.А. Malinina, S. M. Starikovskaya. Exciplex radiator of simultaneous UV and visible radiation // Book of Abstr. XI Intern. Conf. “Atomic and Molecular Pulsed Lasers”- Tomsk (Russia). - 2013.- P.106-107.

135. А. А. Малинина, О.М. Малінін. Електророзрядна ексиплексна лампа з випромінюванням у синьо-зеленій області спектру/ Патент на корисну

модель № 93417, номер заявки №u2014 052296 МПК H01S 3/097 (2006.01) Заявлено 19.05.2014 опубл. 25.09.2014; Бюль. №18.

136. Kogelschatz U. Dielectric barrier discharges: Their history, Discharge physics and industrial applications / U. Kogelschatz // Plasma Processing.-2003.- V.23, No.1. - P.1-46.

137. А. М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко и др. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применение // Томск: STT, 2011. - 512 с.

138. M.M. Guivan, A.A. Malinina and A. Brablec. Experimental and theoretical characterization of the multi-wavelength DBD-driven exciplex lamp operated with the mercury bromide/rare gases mixtures // J. Phys. D: Appl. Phys.-2011. - V. 44, No. 22 - P. 1-11.

139. Диагностика плазмы / Под редакцией Р. Хаддлстоуна и С. Леонарда.- М.: Мир, 1967. - 515 с.

140. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. - М.: Наука, 1987. -592 с.

141. Hagelaar G. J. M. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models / G. J. M. Hagelaar, L. C. Pitchford // Plasma Sources Sci. Techn. – 2005. – Vol. 14. – P. 722 – 733.

142. Electron Boltzmann equation solver [<http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>].

143. Antonina Malinina. Diagnostics of Optical Characteristics and Parameters of Gas-Discharge Plasma Based on Mercury Diiodide and Helium Mixture // Open Journal of Applied Sciences. -2015. –No 5.-P. 826-832.

144. R Burnham, Discharge pumped mercuric halide dissociation lasers, Appl. Phys. Lett. Vol. 33, 152 (1978).

145. Yu. E. Gavrilova, V. S. Zrodnikov, A. D. Klenentov and A. S. Podsosonnyi, Excimer HgJ* laser excited by an electric discharge, Soviet J. Quant. Electron, Vol.10, 1457 (1980).
146. A. N. Konoplev, V. A. Kelman and V. S. Shevera, Investigation into pulse discharge emission in ZnI₂, CdI₂ and HgI₂ mixtures with helium and neon, Zhurnal Prikladnoj Spektroskopii. Vol.39, 315 (1983) [ISSN 0514-7506].
147. A.N.Malinin, Excitation of Mercury Monohalides the Plasma of Pulse-Periodic Discharge in Mixtures of Mercury Dihalides and Rare Gases, Laser Physics, Vol. 7, 1032 (1997).
148. A.N.Malinin, A. V. Polyak, N. N. Guivan, N. G. Zubrilin and L.L. Shimon, Coaxial HgI-excilamps Coaxial HgI-excilamps, Soviet J. Quant. Electron, Vol.32, 155 (2002).
149. A.A. Malinina, A.N. Malinin, Optical Characteristics of a Gas Discharge Plasma Based on a Mixture of Mercury Diiodide Vapor, Nitrogen, and Helium, Journal of Applied Spectroscopy, Vol.83, 592 (2016).
150. G. Zissis and S. Kitsinelis, State of art on the science and technology of electrical light sources: from the past to the future, J.Phys. D: Appl. Phys. Vol.42, 173001 (2009).
151. U. Kogelschatz , Ultraviolet excimer radiation from nonequilibrium gas discharges and its application in photophysics, photochemistry and photobiology J. Opt. Technol.Vol.79, 484(2012).
152. Ю.И. Посудин, Лазерная фотобіологія (Вища школа, Київ, 1989).
153. В.Д.Романенко, Биотехнология культивирования гидробионтов (Ин-т гидробиол. НАН Украины, Киев, 1999).
154. Э. А. Соснин П. А. Гольцова, В. А. Панарин, Д. С. Печеницин, В. С. Скакун, В. Ф. Тарасенко, Ю. В. Чудинова, И. А. Викторова, Перспективы применения ХеСІ-эксилампы в сельском хозяйстве, Инновации в сельском

хозяйстве Т3 (24) 7 (2017) [DOI: http://ej.viesh.ru/wp-content/uploads/2017/05/3-24_2017.pdf].

155. В.Б. Басов, Светодиоды – преимущества и недостатки, Электро-журнал Т6,34 (2010) [DOI: http://www.elektro-journal.ru/sites/default/files/pdf_files/arts/2010_06_06.pdf].

156. Pearse R.W., Gaydon A.G. The identification of molecular spectra. (Third edition.-L: Chopman Holl LTD, 1963, p.347).

157. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. (М.: Наука, 800 с. 1977).

158. Antonina Malinina, Alexandr Malinin. Experimental and Theoretical Characterization of Dielectric Barrier Discharge in Mercury Diiodide Vapor, Xenon and Helium Gaseous Mixture// American Journal of Optics and Photonics.-2016.- Vol. 4.- No. 2.- pp. 14-19.

159. A.A. Malinina, A.K. Shuaibov, A. N. Malinin. Optical Emission of Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma on Mercurres// IOSR Journal of Applied Physics (IOSR –JAP). e-ISSN: 2278-4861. -Vol.9.- Issue 1. Ver.I (Jan.-Feb. -2017). –pp.51-57.

160. Antonina A. Malinina. Spectral characteristics of the barrier discharge on mercury diiodide vapor with neon mixture // Physical Science International Journal. – 2018. –18(3). –P. 1-8.

161. А.О. Малініна, О. М. Малінін. Параметри газорозрядної плазми бар'єрного розряду на сумішах парів дийодиду ртуті, азоту та гелію. Науковий вісник. Ужгородський. Серія Фізика. №38.-2016.-С. 113-119.

162. А.О. Малініна, О.К. Шуаїбов, О.М. Малинин Механізм збільшення інтенсивності випромінювання газорозрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті, ксенону та неону в фіолетово-синьому спектральному діапазоні // Укр. фіз. журн. -2017.- Т.62.- №7.- С.590-594.

163. V.Kushawaha, M. J. Mahmood, Electron impact dissociation of HgX₂ (X=Cl, Br, I)// Journal of Applied Physics.-1987. -Vol. 62.- P. 2173 -2177.
164. Malinin AN. Excitation of the B₂Σ⁺1/2-state of mercury monohalides by electron impact// Laser Phys.-1997.- Vol. 7.- P. 1168-1176.
165. Wadt WR. The electronic structure of HgCl and HgBr// Appl. Phys. Lett.- 1979. –Vol. 34.-P. 658 -660.
166. В.В Дацюк., И.А.Измайлов, В.А Кочелап. Колебательная релаксация эксимерных молекул // УФН.-1998.-Т. 168.- №4.-С. 439-464.
167. Roxlo C , Mandl A. Quenching kinetics for the HgBr (B₂Σ⁺1/2) and HgJ (B₂Σ⁺1/2, C₂Π⁺1/2) states // J. Chem. Phys. -1980. –Vol. 72.-P. 541-543.
168. J.G. Iden, R.W. Waynant. HgBr and HgJ B-State Quenching Rate Constans // Appl. Phys. Lett.-1979.-V. 34.P. 324-326.
169. Малинин А.Н., Шуайбов А.К., Шевера В.С. Исследование возбуждения смесей паров ртути и галоген содержащих молекул в импульсном разряде через диэлектрик // Журнал прикладной спектроскопии. 1980. Т.32. №4. С.581-585.
170. Бажулин С.П., Басов Н.Г., Бугримов С.Н., Зуев В.С., Камруков А.С., Кашников Г.Н., Козлов Н.П., Овчинников П.А., Опекан А.Г., Орлов В.К., Протасов Ю.С. Зеленый лазер на хлориде ртути с широкополосной оптической накачкой // Квантовая электроника. -1986.- Т. 13.- №5.- С. 1017.
171. Edward A. Sosnin, Thomas Oppenlander, Victor F. Tarasenko. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews,7, (2006) 145-163.
172. Prokop'ev V E, Yatsenko A S Preprint No. 16IAE SO AN SSSR (Institute of Atomic Energy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,1981).
173. Akishev YS, DemyanovAV, Karalnik VB, Pankin MV, TrushkinNI. Pulsed Regime of the Diffusive Mode of Barrier Discharge in Helium// Plasma Physics Reports.-2001.- Vol. 27.- P. 164-171.

174. A. N. Malinin, A. K. Shuaibov and V. S. Shevera. Dissociative excitation of the $B^2\Sigma^+_{1/2}$ - states of mercury monohalides by electron impact// *Quant. Electron.* -1983.-Vol. 10.-P. 1495-1496.
175. K. Rhodes 1979 *Excimer Lasers* (Berlin: Springer).
176. Nighan W.L., Brown R.T. Kinetic processes in the HgBr. ($B \rightarrow X$)/HgBr₂ dissociation laser// *J.Appl.Phys.*-1982.- Vol. 53.- P. 7201 -7210.
177. Wadt W.R. // *J.Chem. Phys.* -1980.- V.72.- №4.- P. 2469
178. Datsyuk V V, Izmailov I A and V V Naumov. Emission kinetics of a HgBr discharge excilamp// *Ukr. J.Phys.*-2015.- Vol. 60.- P.416-421.
179. Datsyuk V V, Izmailov I A , Naumov V V and Kochelap V A. Direct electron-impact mechanism of excitation of mercury monobromide in a double-pulse dielectric-barrier-discharge HgBr lamp//*Plasma Sources Sci. Technol.*-2016.- Vol. 25.- P. 045020 (6pp).
180. Waynant R W, Iden J G. HgX (B) radiative lifetime by fast photolysis of HgX₂ (X=Br,I)// *Appl. Phys. Lett.*-1978.- Vol. 33.- P. 708 – 710.
181. E W McDaniel and W L Nighan. 1982 *Gas Lasers* (New York: Academic Press).

Наукове видання

Шуаїбов Олександр Камілович
Малініна Антоніна Олександрівна
Малінін Олександр Миколаєвич

**НОВІ ГАЗОРОЗРЯДНІ МЕТОДИ
ОДЕРЖАННЯ СЕЛЕКТИВНОГО
УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО І ВИДИМОГО
ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУР
ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ**

Монографія

Гарнітура Times New Roman. Формат 60×84/16.
Ум. друк. арк. 10.92. Обл.вид.арк. 5,82.
Зам. № 16. Наклад 300 прим.

Видавництво УжНУ «Говерла»
88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18, e-mail: hoverla@i.ua

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

Шуаїбов О.К., Малініна А.О., Малінін О.М. Нові газорозрядні методи одержання селективного ультрафіолетового і видимого випромінювання та синтезу наноструктур оксидів перехідних металів: монографія. Ужгород: Вид-во УжНУ «Говерла», 2019. 188 с. Іл. 83. Таблиць 6. Бібл.: 181. Укр. мовою.

ISBN 978-617-7333-80-6

В монографії представлено результати систематичних досліджень характеристик плазми точкових імпульсно-періодичних ламп на парах Cu, Zn, Fe та халькопіритів (CuInSe_2 , CuSbSe_2) при ектонному внесенні парів в розрядний проміжок перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску. Лампи випромінювали в бактерицидній ділянці спектру, були джерелом потоку наноструктур оксидів міді, цинку і заліза, а також халькопіритів, що може бути використано для синтезу тонких наноструктурованих плівок в фотовольтаїчних пристроях.

Досліджено характеристики газорозрядної плазми на сумішах парів дийодиду ртуті з інертними газами та азотом. Виялено механізми введення енергії розряду на верхні енергетичні рівні ексиплексних молекул, що випромінюють одночасно в ультрафіолетовому та видимому спектральних діапазонах, що дали можливість здійснити ефективну перекачку енергії зовнішнього джерела. Матеріали монографії можуть знайти застосування в хімії, мікро-наноелектроніці, біології, медицині, екології та сільському господарстві.

Монографія може бути використана в навчальному процесі для аспірантів і магістрів, які спеціалізуються в галузі фізичної електроніки та нанотехнологій.