Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii
2023, т. 21, № 4, сс. 721–737

© 2023 ІМФ (Інститут металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України)
Надруковано в Україні.

PACS numbers: 51.50.+v, 52.80.Mg, 52.80.Tn, 79.60.Jv, 81.15.Gh, 81.16.Be, 82.33.Xj

Умови плазмової синтези поверхневих мікроструктур у газопаровій суміші «повітря–сульфід Арґентуму (Ag_2S)»

О. К. Шуаібов, О. Й. Міня, Р. В. Грицак, Р. М. Голомб, З. Т. Гомокі

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна

Наведено характеристики перенапруженого наносекундного розряду в повітрі між полікристалічними електродами, виготовленими з суперйонного провідника — сульфіду Арґентуму (Ag_2S). Досліджено імпульси напруги, струму, імпульсну потужність розряду та внесок енергії плазми за один імпульс, оптичні характеристики розряду в залежності від тиску повітря та параметрів системи збудження розряду. Це уможливило встановити оптимальні умови розпорошення полікристалічних електрод і синтези відповідних плівок на підкладинці, встановленій біля системи електрод. Синтезовано поверхневі мікроструктури на основі розпорошеного в розряді сульфіду Арґентуму та продуктів дисоціяції молекул повітря. Досліджено спектри Раманового розсіяння світла поверхневими мікроструктурами, синтезованими з продуктів розпорошення електрод і продуктів розпаду молекул повітря в розряді.

The characteristics of an overvoltage nanosecond discharge in air between polycrystalline electrodes made of a superionic conductor, silver sulphide (Ag_2S), are presented. The voltage and current pulses, the pulse discharge power and the contribution of plasma energy per pulse, and the optical characteristics of the discharge as a function of both air pressure and the parameters of the discharge-excitation system are studied. This made it possible to establish the optimal conditions for sputtering the polycrystalline electrodes and synthesizing the relevant films on a substrate installed near the electrodes' system. The surface microstructures based on both silver-sulphide sputtered in the discharge and air-molecules' dissociation products are synthesized. The Raman light-scattering spectra of the surface microstructures synthesized from both the electrodes' spray products and air-molecules' decay products in the discharge are studied.

Ключові слова: перенапружений наносекундний розряд, сульфід Арґентуму, повітря, тонкі плівки, УФ-випромінення, Раманова спектроскопія.

Key words: overvoltage nanosecond discharge, silver sulphide, air, thin films, UV radiation, Raman spectroscopy.

(Отримано 31 березня 2023 р.)

1. ВСТУП

Для синтези наноструктур суперйонних провідників, які призначені для різних застосувань у мікро- та нанотехнологіях, використовують переважно хемічні методи, методи вибуху тонких дротин або пластинок під час проходження по них імпульсу струму величиною в сотні ампер. Тому застосування технологій синтези цих наноструктур на основі більш технологічних і менш коштовних газорозрядних технологій є перспективним. Водночас виникає можливість проведення синтези наноструктур без використання вакуумної техніки в недорогих газах типу азоту, арґону чи повітря, як в газостатичних умовах, так і в газових потоках невеликої швидкости. Використання безвіконних точкових УФ-ламп з електродами, виготовленими зі срібловмісних суперйонних провідників на основі повітря атмосферного тиску, випромінювання яких супроводжується й потоком відповідних наноструктур, є перспективним для використання в біомедичній інженерії, медицині, фотохемії, а також стерилізації продукції сільського господарства та напоїв. Відсутність оптичних елементів у таких лампах робить їх ударо- та вібростійким, що відкриває перспективи використання їх у медицині катастроф.

Результати синтези тонких плівок на основі оксиду Цинку з використанням УФ-підсвічування підкладинки з плівкою в процесі її росту за допомогою випромінення ртутної лампи наведено в [1]. В цій праці було встановлено, що УФ-асистування процесу росту прозорих шарів ZnO сприяє поліпшенню їхніх електричних характеристик за рахунок створення додаткових донорних центрів і пониження розсіювання носіїв електричного заряду на міжзеренних межах. Недоліком такого способу синтези тонких плівок з оксиду Цинку є використання окремого джерела УФ-випромінення в процесі формування плівки.

Про відновлення суперйонного надпровідника Ag_2S на срібних предметах старовини до металевого срібла в магнетронному розряді із замкнутим магнетним полем у водні чи суміші $Ar–H_2$ повідомлялось у [2]. Срібна плівка, яка випаровувалася в процесі синтези Ag_2S, була нанесена на кристал і піддавалася впливу газу H_2S з утворенням Ag_2S. З використанням робочих газових сумішей за тисків $p \approx 10–15$ Па, напруги між електродами — у 250 В і потужности розряду — у 25 Вт за 20 хвилин було синтезовано плівку з сульфату Арґентуму товщиною у 40 нм.

В [3] наведено результати застосування нітрату Арґентуму ($AgNO_3$) у вигляді порошку під час осадження покриття на основі сполуки Ag_2S з газової фази, яке формувалось електронним пучком з енергією у 800–1600 еВ. Осадження покриття проводилося з суміші парів солі нітриту Арґентуму та поліетилену у вакуумній камері. В якості джерела УФ-підсвічування було використано лазер, що ґенерував випромінення з довжиною хвилі $\lambda = 266$ нм. Недоліком такого способу синтези плівок на основі сульфату Арґентуму є необхідність у підтримці високого вакууму в реакторі та застосування дорогого УФ-лазера з імпульсами ґенерації наносекундної тривалости.

В [4, 5] використано хемічні методи синтези суперйонного провідника Ag_2S. Про результати гідрохемічного осадження гетеронаноструктур Ag_2S/Ag і дослідження фазового перетворення «акантит Ag_2S–арґентит Ag_2S» повідомлялося в [4]. Було встановлено, що концентрація вакантних вузлів у металевій підґратниці арґентиту переважала 92%, а перетворення «акантит–арґентит» у гетеронаноструктурі Ag_2S/Ag за прикладання зовнішньої напруги зміщення було оборотнім. Водночас спостерігалася поява арґентиту Ag_2S, який добре проводить струм, замість акантиту Ag_2S, що струм не проводить; канал з високою провідністю формувався з арґентиту Ag_2S і срібла (Ag).

В [5] наведено результати синтези наночастинок суперйонного провідника Ag_2S методом хемічної конденсації у водяному розчині. Для оцінки впливу стабілізувальної хемічної сполуки $AgNO_3$ використано її розчини різної концентрації в спирті. Тонкі плівки синтезовано на основі колоїдного розчину; встановлено область стабільности колоїдних розчинів сульфіду Арґентуму та розміри і розподіл за розмірами наночастинок Ag_2S у плівках за різних концентрацій вихідних реаґентів.

У праці [6] наведено результати синтези наноструктур CdO, Ag_2O, Ag (діяметром у $\cong 5$–30 нм) у наносекундному розряді у рідкому азоті між кадмійовою та срібною електродами. Кубічні наночастинки на основі кадмію формувалися за напруги у 4 кВ, а за напруги у 7–10 кВ вони видовжувались і мали ниткоподібні кінці. Нанодротини кадмію формувалися шляхом збирання в рідкому азоті окремих наночастинок кадмію, а наночастинки срібла були сферичної форми та збиралися зі збільшенням напруги в двовимірні дендритні структури.

Результати застосування швидкого (з тривалістю першого пів періоду у ≈ 55 нс) мікрокапілярного розряду з максимальним струмом в імпульсі у 3–5,5 кА для ґенерування щільних плазмових хвилеводів, що містять велику концентрацію йонів Арґентуму (Ag), наведено в [7]. Такі результати важливі для реалізації поздовжньої схеми збудження випромінювання рентґенівського

лазера ($\lambda = 13{,}9$ нм) з Ni-подібними йонами Ag. Плазма утворилася шляхом випаровування стінок капілярів з сульфіду Арґентуму (Ag_2S) діяметром у 330–440 мкм і довжиною у 2–4 мм.

Перенапружений наносекундний розряд у повітрі атмосферного тиску між електродами перехідних металів (Zn, Cu, Fe і Al) успішно застосовувався для синтези тонких наноструктурованих плівок оксидів Цинку, Купруму, Феруму й Алюмінію в полі УФ-випромінення короткохвильового випромінювання плазми самого розряду в автоматичному режимі [8, 9]. В статті [10] аналогічні результати наведено для перенапруженого наносекундного розряду між електродами зі сполуки $CuInSe_2$ та розряду між електродом з алюмінію й електродом зі сполуки $CuInSe_2$.

Тому на даний час актуальним є пошук нових способів синтези тонких плівок на основі суперйонного провідника Ag_2S, поліпшення умов і здешевлення процесу синтези за рахунок застосування наносекундного розряду атмосферного тиску між електродами зі сполуки на основі суперйонних провідників із ектонним механізмом розпорошення їх у повітрі. Таким чином, відпадає потреба у застосуванні окремого джерела УФ-випромінення для підсвічування підкладинки з плівкою в процесі формування її, вакуумної техніки та коштовних буферних газів.

В статті наведено результати дослідження електричних і оптичних характеристик перенапруженого наносекундного розряду між електродами на основі полікристалічного суперйонного провідника Ag_2S в повітрі, а також результати дослідження оптичних характеристик синтезованих поверхневих мікроструктур.

2. ТЕХНІКА Й УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наносекундний розряд між електродами з суперйонного провідника, який виготовлено з полікристалічної сполуки сульфіду Арґентуму (Ag_2S), запалювався в діелектричній розрядній камері за тиску повітря $p = 101$ кПа. Віддаль між електродами — 2 мм. Діяметер циліндричних електрод — 5 мм. Радіюс заокруглення робочої торцевої поверхні полікристалічних електрод був однаковим і складав $R \approx 10$–12 мм. Масивні зразки полікристалів з суперйонного провідника Ag_2S були синтезовані в технологічній лабораторії хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Блок-схему експериментального стенду, систему реєстрації характеристик розряду й умови експерименту наведено в [10, 11].

Міряння потужности випромінювання точкової лампи відбувалося за допомогою ультрафіолетового вимірювача потужности випромінювання «ТКА–ПКМ».

Синтезовані з продуктів деструкції електрод поверхневі мікро-

структури аналізувалися за допомогою випромінення лазерів (532, 633 і 785 нм). Використовувався спектрометер для дослідження Раманового розсіяння світла Renishaw InVia™ confocal Raman microscope (UK). Діяметер зондувальних лазерних пучків складав 1–2 мкм.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСЕКУНДНОГО РОЗРЯДУ

Імпульсно-періодичний розряд між електродами на основі суперйонного провідника запалювався та горів у дифузній формі.

За віддалі між електродами $d = 2$ мм високовольтний наносекундний розряд запалювався за значної перенапруги розрядного проміжку, коли в ньому формувався пучок електронів-«утікачів». Тому для такого типу розрядів роль системи передйонізації виконує пучок електронів-«утікачів» і супутнє до нього Рентґенове випромінення [12]. Так, у праці [13] експериментально встановлено, що навіть за застосування імпульсів високої напруги з тривалістю переднього фронту у ≈ 200 нс у плазмі наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску формується пучок електронів-«утікачів» з інтенсивністю, лише на порядок меншою, ніж в тому ж розряді за тиску повітря у 13 кПа. Під дією цього пучка та Рентґенового випромінення розряд у повітрі атмосферного тиску навіть за достатньо неоднорідного розподілу напруженості електричного поля між електродами з радіюсами заокруглення напівсферичних робочих поверхонь ($\cong 10$–12 мм) був достатньо однорідним за частот слідування імпульсів у 40–1000 Гц.

В сильному електричному полі між електродами на основі суперйонного провідника Ag_2S відбуваються мікровибухи нановістер і формування ектонів на поверхні електрод [14], що сприяло внесенню парів суперйонного провідника Ag_2S, продуктів розпаду їх (Ag, S) у плазму розряду й осадженню їх на діелектричній підкладинці у вигляді тонкої плівки на основі суперйонного провідника Ag_2S. Такий вигляд розряду — це передумова одержання однорідних потоків розпорошеної з поверхні електрод сполуки Ag_2S, продуктів її деструкції в плазмі, а також потоку УФ-випромінення плазми й осадження продуктів матеріялу електрод на діелектричній підкладинці у вигляді тонкої плівки.

На рисунках 1 і 2 наведено осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсної потужности перенапруженого наносекундного розряду між електродами зі сполуки Ag_2S за різних тисків повітря та максимальної зарядної напруги робочого конденсатора високовольтного модулятора імпульсів напруги. За менших зарядних напруг (у діяпазоні від 20 до 12 кВ) форма осцилограм напруги і струму та вигляд імпульсної потужности були близькими

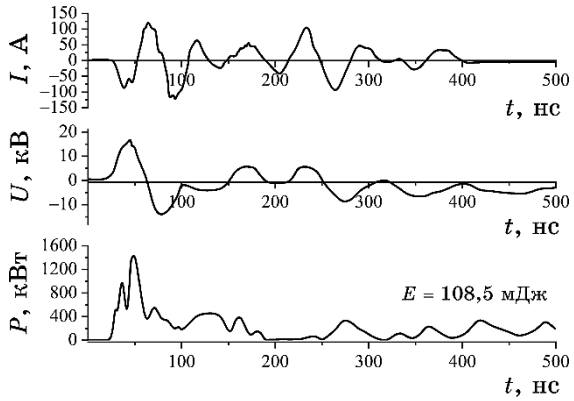


Рис. 1. Осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду в повітрі за тиску $p = 101$ кПа, $d = 2$ мм і $f = 1000$ Гц для зарядної напруги робочого конденсатора у 20 кВ.[1]

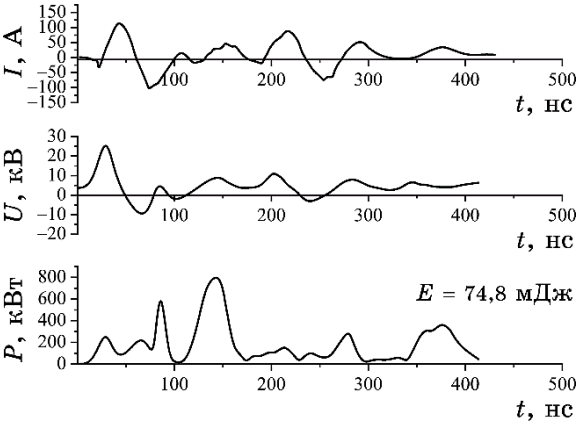


Рис. 2. Осцилограми імпульсів струму, напруги й імпульсна потужність перенапруженого наносекундного розряду в повітрі за тиску $p = 13{,}3$ кПа, $d = 2$ мм і $f = 1000$ Гц для зарядної напруги у 20 кВ.[2]

до наведених на рис. 1. В цьому випадку зменшувалися лише абсолютні значення всіх цих електричних характеристик розряду.

В даному експерименті повна тривалість імпульсів напруги досягала 400–450 нс, а сам імпульс напруги складався зі згасних у часі осциляцій тривалістю близько 20–30 нс.

Максимальна величина спаду напруги одної полярности на розрядному проміжку за зарядної напруги у 12 кВ складала 10 кВ, а струму — 120 А. Найбільша величина імпульсної потужности розряду досягалася в перші 50 нс з моменту його запалювання та

складала близько 1,4 МВт.

Енергія в імпульсі за зарядної напруги у 12 кВ сягала 10 мДж. Із збільшенням зарядної напруги до 20 кВ максимальна амплітуда імпульсу напруги зростала до 25 кВ, амплітуда струму складала 100 А, основний максимум імпульсної потужности сягав 0,8 МВт в момент часу 150 нс, а енергетичний внесок збільшувався до 74,8 мДж (рис. 1).

Із зменшенням тиску повітря до 13,3 кПа всі електричні характеристики розряду значно зменшувалися (рис. 2), що зумовлено значною неузгодженістю вихідного опору високовольтного модулятора імпульсів напруги й опору плазми розряду. Основний максимум імпульсної потужности водночас зміщувався з моменту часу $t = 50$ нс до $t = 140$ нс, величина її основного максимуму зменшувалася з 1300 до 800 кВт (рис. 1, 2), а енергетичний внесок у плазму зменшувався від 108,5 до 74,8 мДж.

На рисунках 3 та 4 наведено залежності середньої потужности випромінювання для УФ-А-, УФ-В-, УФ-С-діяпазонів спектру від частоти повторення імпульсів напруги (за фіксованої зарядної напруги) та від величини зарядної напруги (за фіксованої частоти слідування імпульсів напруги) для атмосферного тиску повітря.

Максимальна величина сумарної середньої потужности УФ-випромінювання в повітрі атмосферного тиску для діяпазонів УФ-випромінення УФ-С й УФ-А досягалася за частоти слідування імпульсів напруги у 1000 Гц (рис. 3).

Збільшення частоти з 350 до 1000 Гц приводило до одержання найбільшої середньої потужности УФ-випромінювання у діяпазоні (УФ-А) (рис. 4). Максимальним був ріст середньої потужности УФ-випромінювання в спектральному діяпазоні $\Delta\lambda = 315–400$ нм (рис. 4).

Із збільшенням напруги на аноді тиратрона з 12 до 20 кВ (рис. 4) спостерігалося збільшення потужности УФ-випромінювання розряду у всіх діяпазонах, але воно, порівняно із збільшенням частоти, приводило до значно меншого зростання середньої потужности УФ-випромінювання в усіх УФ-діяпазонах спектру. Максимальне зростання середньої потужности УФ-випромінювання спостерігалося із збільшенням зарядної напруги від 16 до 20 кВ (рис. 4).

На рисунках 5 і 6 наведено залежності середньої потужности УФ-випромінювання для УФ-А-діяпазону спектру від частоти повторення імпульсів напруги за фіксованої зарядної напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора та від величини зарядної напруги за фіксованої частоти для різних тисків повітря.

В таблиці 1 наведено найбільші величини середньої потужности УФ-випромінювання розряду для різних тисків повітря і фіксованих зарядної напруги та частоти повторення імпульсів, які

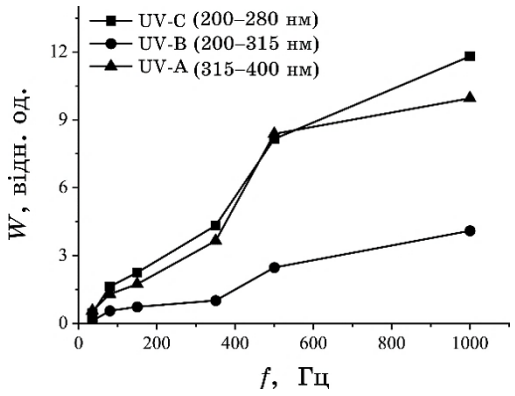


Рис. 3. Залежності потужности УФ-випромінювання (УФ-С, УФ-В, УФ-А-діяпазони) перенапруженого наносекундного розряду від частоти повторення імпульсів напруги за зарядної напруги $U = 12$ кВ у повітрі між електродами з Ag_2S ($p = 101$ кПа, $d = 2$ мм).[3]

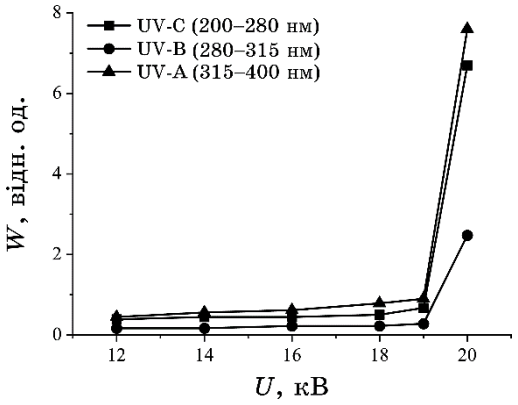


Рис. 4. Залежності середньої потужности УФ-випромінювання (УФ-С, УФ-В, УФ-А-діяпазони) перенапруженого наносекундного розряду від величини напруги на електродах у повітрі (для $f = 80$ Гц, $p = 101$ кПа).[4]

спостерігалися на віддалі у 15 см від центру системи електрод на площі в 1 см^2. Джерело розглядалося як точкове, що випромінює у сферу радіюсом у 15 см.

Як випливає з рис. 5 і 6, для випромінення розряду в діяпазоні УФ-А максимальну потужність випромінювання одержано за тиску повітря у 101 кПа і частоти повторення імпульсів у 1000 Гц. Найбільший внесок у це збільшення потужности випромінювання дає зростання частоти (особливо в діяпазоні частот 400–1000 Гц) (рис. 5), а збільшення зарядної напруги було менш ефективним, особливо в діяпазоні зарядної напруги у 12–16 кВ (рис.

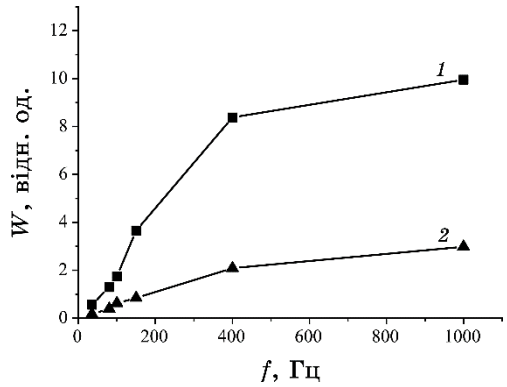


Рис. 5. Залежності середньої потужности випромінювання розряду в повітрі для УФ-А-діяпазону спектру від частоти повторення імпульсів напруги за тисків: *1* — 101 кПа, *2* — 13,3 кПа ($U = 12$ кВ, $d = 2$ мм).[5]

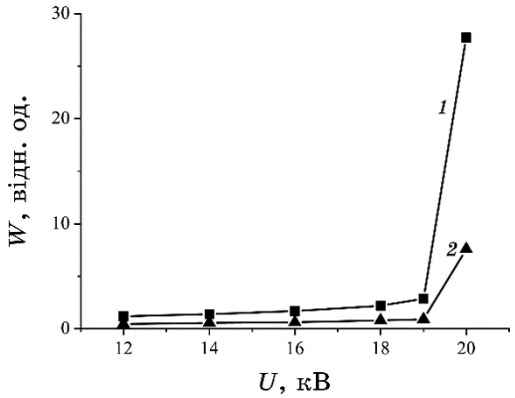


Рис. 6. Залежності середньої потужности випромінювання розряду в повітрі для УФ-А-діяпазону спектру від величини зарядної напруги за частоти $f = 80$ Гц і тисків: *1* — 101 кПа, *2* — 13,3 кПа ($U = 12$ кВ, $d = 2$ мм).[6]

4).

Повна величина потужности УФ-випромінювання в діяпазонах УФ-С, УФ-В, УФ-А за атмосферного тиску повітря та частоти повторення імпульсів у 1000 Гц в кут 2π стерадіян для віддалей у 2–4 см від центру системи електрод розряду знаходиться в межах 0,25–1,0 Вт.

Спектри випромінення плазми на основі суперйонного провідника та повітря наведено в працях [15–17].

Основними джерелами випромінення в короткохвильовому спектральному діяпазоні 200–300 нм були однозарядні йони Ар-

ТАБЛИЦЯ 1. Максимальні значення потужности УФ-випромінювання розряду за різних тисків повітря ($U = 20$ кВ, $f = 1000$ Гц, $d = 2$ мм).[7]

Спектральний діяпазон	p(повітря) = 13,3 кПа	p(повітря) = 101,2 кПа
	W, відн. од.	W, відн. од.
УФ-С (200–280 нм)	6,7	32,1
УФ-В (280–315 нм)	2,5	11,3
УФ-А (315–400 нм)	7,6	27,7

ґентуму, а в спектральному інтервалі 300–340 нм — атоми Арґентуму. Найбільш інтенсивними спектральними лініями однозарядного йона Арґентуму були 224,64, 232,02, 233,13 нм, а найбільш інтенсивними лініями атома Арґентуму були 328,06 і 338,13 нм, з яких остання — це резонансна спектральна лінія з максимальним ефективним перерізом збудження. Оскільки інтенсивності нерезонансних спектральних ліній Ag*II* сумірні за величиною з інтенсивністю резонансної лінії атома Арґентуму, то це може бути зумовлено реалізацією упродовж імпульсу струму та його післясвітіння механізмів збудження атомів і йонів Арґентуму прямим і ступеневим (через метастабільні рівні атома Арґентуму) електронним ударом і рекомбінаційного механізму (рекомбінація одно- та двозарядних йонів з електронами) та збудженням однозарядних йонів, які знаходяться в основному енергетичному стані з повільними електронами ($E = 5$–100 еВ) [15].

4. ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНЕВИХ МІКРОСТРУКТУР, СИНТЕЗОВАНИХ З ГАЗОПАРОВОЇ СУМІШІ «ПОВІТРЯ–Ag_2S»

За встановлення скляної підкладинки на віддалі у 2–4 см від центру розрядного проміжку та часу горіння розряду у 0,5–1,0 години (для $f = 400$–1000 Гц) на підкладинці фіксувалось осадження поверхневих мікроструктур з продуктів розпорошення матеріялу електрод і продуктів деструкції молекул повітря.

Характерну світлину поверхні синтезованої за атмосферного тиску повітря мікроструктури представлено на рис. 7.

Спектер комбінаційного розсіяння світла (КРС) плівки (рис. 8, 9), яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, який досліджувався з використанням випромінювання при 532, 633 і 785 нм, характеризується смугами в діяпазоні 100–1000 $см^{-1}$. Зокрема, максимум у діяпазоні 210–260 $см^{-1}$, який викликаний наночастинками Ag_2S, пов'язаний з модами розтягнення зв'язків Ag–S [18, 19]. Смугу,

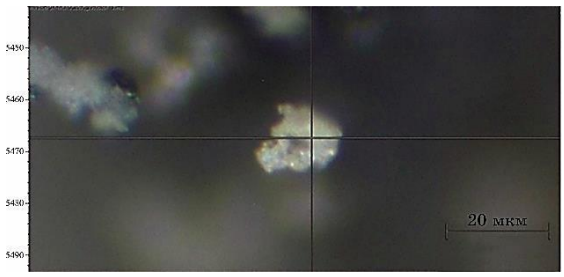


Рис. 7. ×50-кратне збільшення плівки, синтезованої з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм.[8]

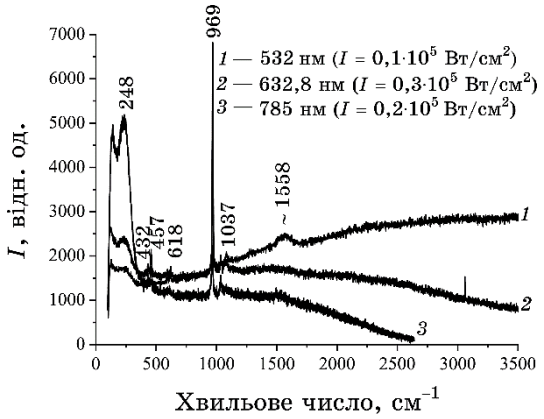


Рис. 8. Спектри КРС плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм.[9]

яку спостерігали в спектрі Ag_2S в діяпазоні близько $\cong 248$ см$^{-1}$, зумовлено радіяльним коливанням кластера $(AgS)_7$ [20]. Дана смуга спостерігалася також від зразків Ag_2S [18] і у спектрі α-Ag_2S [19].

Також спостерігалися дві смуги при 432 та 458 см$^{-1}$, які пов'язані з симетричним вигином у площині зв'язків O–S–O (ножничні коливання), а слаба смуга при 618 см$^{-1}$ пов'язана з асиметричним вигином у площині зв'язків O–S–O (коливні вібрації) [18]. Різка й інтенсивна смуга при 969 см$^{-1}$ пов'язана з симетричним розтягуванням зв'язків S–O і була у 3,3 рази більша від смуг у діяпазоні 100–300 см$^{-1}$. Дана смуга також переважала в роботі [18], де авторами досліджувалися спектри сульфіту Арґентуму Ag_2SO_3 та сульфату Арґентуму Ag_2SO_4.

Також у спектрі КРС спостерігалися смуги при 1037/1077 см$^{-1}$,

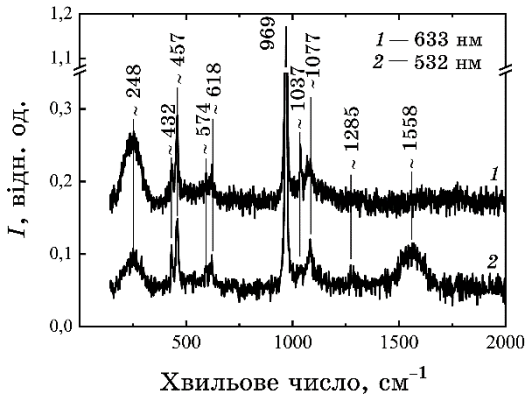


Рис. 9. Фон-кореґовані та нормалізовані (з використанням смуги при 969 $см^{-1}$) спектри КРС плівки, синтезованої з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм. Спектри зміщені по осі ординат для наочности.[10]

ТАБЛИЦЯ 2. Ідентифікація спектрів КРС Ag_2S на основі даних [18].[11]

Хвильове число, $см^{-1}$	Ag_2SO_4 порошок [18]	Віднесення
432	432	$\delta_{вп}$(O–S–O)
457	460	
574	595	$\delta_{пп}$(O–S–O)
618	623	
969	970	$\nu_{сим}$(O–S–O)
1077	1079	$\nu_{асим}$(O–S–O)

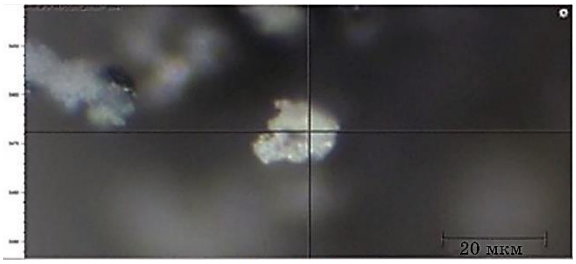
Примітка: $\delta_{вп}$, $\delta_{пп}$ — деформація вигину в площині (вп) та поза площиною (пп); $\nu_{сим}$, $\nu_{асим}$ — симетричне й асиметричне розтягувальне (валентне) коливання.

які пов'язані з асиметричним розтягуванням зв'язків S–O [18].

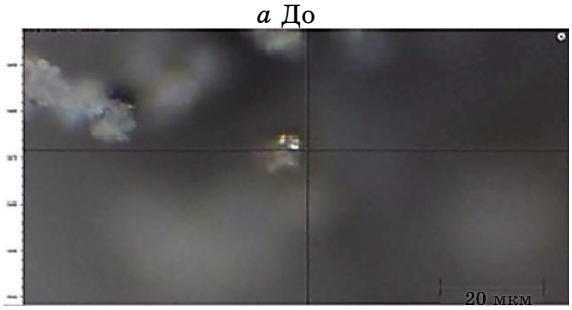
Ідентифікацію спектрів КРС Ag_2S на основі даних [18] згідно з рис. 8 і 9 представлено в табл. 2.

Широка смуга в діяпазоні 1460–1600 $см^{-1}$ пов'язана з коливаннями Арґентуму й оксидних сполук Сульфуру, які виділяються за фотоіндукованого розкладання Ag_2S [19]. В роботі [18] максимум при $\cong$ 1435 $см^{-1}$ пояснюють фоторозкладанням Ag_2S, що, можливо, викликано, як пояснюють автори статті, високою потужністю лазера або відносно довгою тривалістю міряння.

В спектрі КРС плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, з використанням для досліду лазерів на довжинах хвилі у 633 нм,



а До



б Після

Рис. 10. Фототрансформація точки плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, до (*а*) та після (*б*) опромінення в 785 нм лазером.[12]

785 нм, спостерігалися ті самі максимуми, що і у дослідженні з використанням випромінювання при 532 нм, але відрізнялися тільки інтенсивністю.

У дослідженні зразка з використанням випромінювання лазера на $\lambda = 633$ нм вираженою була смуга при 969 $см^{-1}$, а смуги в діапазоні 100–300 $см^{-1}$ були менш виражені й менші від смуги 969 $см^{-1}$ у 2,5 рази.

У дослідженні зразка з використанням випромінювання лазера на $\lambda = 785$ нм максимальними були смуги в діапазоні 100–300 $см^{-1}$, які у 2,3 рази більші від смуги 969 $см^{-1}$.

На рисунку 10 наведено фототрансформацію ділянки плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, до та після опромінення в 785 нм лазером, а їхні Раманові спектри — на рис. 11 і рис. 12 відповідно. З рисунку 4 видно, що інтенсивність Раманового сиґналу опроміненої точки сильно спадає.

Дублет при 600/450 $см^{-1}$ може свідчити про некристалічну (полікристалічну) природу структури. Аналіза та порівняння показують, що форма спектрів подібна до спектрів кілець Сульфуру (S_8) — дублет 467/473 $см^{-1}$ [21]. Основна смуга зміщена у високо-

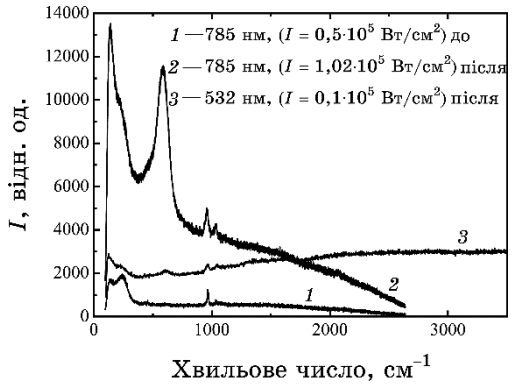


Рис. 11. Трансформація спектрів КРС плівки, яка синтезована з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм до і після опромінення 785 нм лазером.[13]

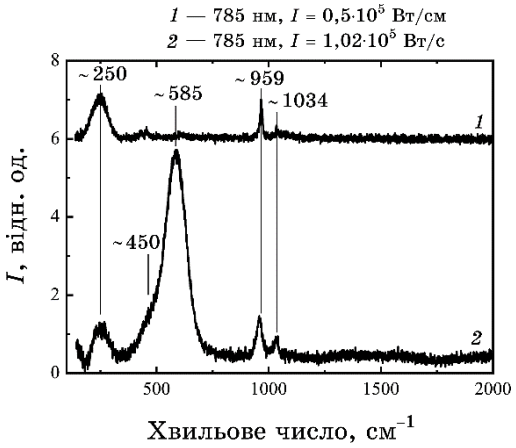


Рис. 12. Кориговані спектри трансформації спектрів КРС плівки до і після опромінення 785 нм лазером.[14]

енергетичний бік (600 $см^{-1}$). Це пов'язано зі збудженням при 785 нм, що може свідчити як про резонансну природу Раманового розсіяння в цьому випадку, так і про можливий ефект поверхневого підсилення Раманового розсіяння за рахунок наночастинок Арґентуму. Смуги при 600 і 958 $см^{-1}$ пов'язані з модами, виявленими для SO_2 — 620 і 928 $см^{-1}$ [22]. Перша з них відповідає O–S–O-симетричним коливанням типу вигину, а друга — розтягувальним модам S–O.

Таким чином, опромінення лазером 785 нм приводить до формування кільцеподібного Сульфуру у формі S_8 та оксидів Суль-

фуру. Роль наночастинок Ag може полягати в підсиленні спектру (SERS effect).

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, дослідження характеристик перенапруженого наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску між електродами з суперйонного провідника Ag_2S виявило наступне:
за віддалі між електродами у 2 мм запаювався просторово-однорідний розряд, форма якого визначалась енергетичним внеском у плазму та частотою повторення імпульсів, що, ймовірно, зумовлено утворенням у розряді електронів-«утікачів» і супутнього рентґенівського випромінення, які виконували роль автоматичної системи передйонізації розрядного проміжку;
максимальні напруга на розрядному проміжку, імпульсна потужність розряду й енергетичний внесок у плазму досягалися за атмосферного тиску повітря; найбільша середня потужність УФ-випромінювання розряду досягалася за частоти повторення імпульсів у 1000 Гц, тиску повітря у 101 кПа і величини зарядної напруги на аноді тиратрона високовольтного модулятора у 20 кВ; водночас вплив частоти повторення та тиску повітря на потужність УФ-випромінювання були визначальними;
у спектрі випромінення плазми розряду переважало випромінення однозарядних йонів Арґентуму в спектральному діяпазоні 200–300 нм і атомів Арґентуму в спектральному інтервалі 300–340 нм, що є перспективним для розробки точкової УФ-лампи на парах сполуки Ag_2S для застосувань у нанотехнологіях, медицині, біології й аґротехнологіях;
дослідження спектрів Раманового розсіяння світла тонкими плівками, синтезованими в експерименті, показало, що спектер комбінаційного розсіяння світла плівки, яку синтезовано з продуктів перенапруженого наносекундного розряду між електродами з суперйонного провідника Ag_2S за атмосферного тиску повітря в 1 атм, характеризувався смугами з максимумами при 432 $см^{-1}$, 458 $см^{-1}$, 969 $см^{-1}$, 1077 $см^{-1}$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

1. K. Tominaga, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, *Thin Solid Films.*, **316**, Nos. 1–2: 85 (1998); https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00394-0
2. L. Holland and G. Samuel, *Surface Technology*, **14**, No. 3: 205 (1981); https://doi.org/10.1016/0376-4583(81)90082-0
3. Zhubo Liu, A. A. Rogachev, M. A. Yarmolenko, X. H. Jiang, A. V. Rogachev, and D. L. Gorbachev, *Problemy Fiziki, Matematiki i*

Tekhniki, **14**, Iss. 1: 37 (2013).
4. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel', and A. I. Gusev, *JETP Letters*, **106**: 587 (2017); https://doi.org/10.1134/S002136401721010X
5. E. C. Vorontsova, Yu. V. Kuznetsova, and S. V. Rempel, *Phys. Technologies. Innovations: Proceedings of the VII International Youth Scientific Conference (May 18–22, 2020, Yekaterinburg, RF)* (Yekaterinburg: UrFU: 2020), p. 339.
6. Mahmoud Trad, Alexandre Nominé, Natalie Tarasenka, Jaafar Ghanbaja, Cédric Noël, Malek Tabbal, and Thierry Belmonte, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **13**: 1 (2019); https://doi.org/10.1007/s11705-019-1802-7
7. Y. Wang, B. M. Luther, F. Pedaci, M. Berrill, F. Brizuela, M. Marconi, M. A. Larotonda, V. N. Shlyaptsev, and J. J. Rocca, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33**, No. 2: 584 (2005); https://doi.org/10.1109/TPS.2005.845278
8. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, Z. T. Gomoki, A. A. Malinina, and A. N. Malinin, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **56**, No. 4: 510 (2020); https://doi.org/10.3103/S106837552004016X
9. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, A. O. Malinina, O. M. Malinin, and I. V. Shevera, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 11: 89 (2021); https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.189
10. K. Shuaibov and A.O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021); https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382
11. O. K. Shuaibov, A. O. Malinina, and O. M. Malinin, *Kharakterystyky i Parametry Perenapruzhenoho Nanosekundnoho Rozriadu v Paro-Hazovykh Sumishakh ta Rozrobka Novykh Hazorozriadnykh Lamp* [Characteristics and Parameters of Overvoltage Nanosecond Discharge in Vapor–Gas Mixtures and Development of New Gas Discharge Lamps]: Monograph (Uzhhorod: Hoverla: 2021) (in Ukrainian).
12. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
13. D. V. Beloplotov and V. F. Tarasenko, *Journal of Physics: Conference Series*, **1393**: 012004 (2019); https://doi.org/10.1088/1742-6596/1393/1/012004
14. G. A. Mesyats, *Usp. Fizich. Nauk*, **165**, No. 6: 601 (1995) (in Russian); https://doi.org/10.1070/PU1995v038n06ABEH000089
15. A. Shuaibov, A. Minya, R. Hrytsak, A. Malinina, A. Malinin, Y. Zhiguts, and I. Shevera, *Biomedical & Translational Science*, **2**, No. 1: 1 (2022); https://doi.org/10.33425/2768-4911.1025
16. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, R. V. Hrytsak, A. A. Malinina, A. N. Malinin, Yu. Yu. Bilak, and Z. T. Homoki, *J. Pharmaceutics and Pharmacology Research*, **5**, No. 7: 1 (2022); https://doi.org/10.31579/2693-7247/093
17. O. K. Shuaibov, O. Y. Mynia, O. M. Malinin, R. V. Hrytsak, A. O. Malinina, A. I. Pogodin, and Z. T. Homoki, *Journal of Nano- and Elecronic Physics*, **15**, No. 1: 01010 (2023); https://doi.org/10.21272/jnep.15(1).01010
18. I. Martina, R. Wiesinger, D. Jembrih-Simburger, and M. Schreiner, *e-PS*, **9**: 1 (2012).
19. S. I. Sadovnikov, E. G. Vovkotrub, and A. A. Rempel, *Dokl. Phys. Chem.*, **480**, No. 6: 81 (2018); https://doi.org/10.1134/S0012501618060027
20. Y. Delgado-Beleco, M. Cortez-Valadez, C.E. Martinez-Nucez, R. Britto Hurtado, R. A. B. Alvarez, O. Rocha-Rocha, H. Arizpe-Chávez,

A. Perez-Rodríguez, and M. Flores-Acosta, *Chemical Physics*, **463**: 106 (2015); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.009
21. C. Nims, B.Cron, M.Wetherington, J. Macalady, and J. Cosmidis, *Sci. Rep.*, **9**: 7971 (2019); https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6
22. L. Mandrile, I. Cagnasso, L. Berta, A.M. Giovannozzi,M. Petrozziello, F. Pellegrino, A. Asproudi, F. Durbiano, and A. M. Rossi, *Food Chemistry*, **326**: 127009 (2020); https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127009

DVNZ 'Uzhhorod National University',
3, Narodna Sq. ,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine

[1] **Fig. 1.** Oscillograms of current, voltage pulses and pulse power of an overvoltage nanosecond discharge in air at a pressure $p = 101$ kPa ($d = 2$ mm and $f = 1000$ Hz) with a charging voltage of the working capacitor of 20 kV.
[2] **Fig. 2.** Oscillograms of current, voltage pulses and pulse power of an overvoltage nanosecond discharge in air at a pressure $p = 13.3$ kPa ($d = 2$ mm and $f = 1000$ Hz) with a charging voltage of 20 kV.
[3] **Fig. 3.** Dependences of UV-radiation power (UV-C, UV-B, UV-A ranges) of an overvoltage nanosecond discharge on the frequency of repetition of voltage pulses at a charging voltage $U = 12$ kV in air between Ag_2S electrodes ($p = 101$ kPa, $d = 2$ mm).
[4] **Fig. 4.** Dependences of the average power of UV radiation (UV-C, UV-B, UV-A ranges) of the overvoltage nanosecond discharge on the voltage on the electrodes in air (at $f = 80$ Hz, $p = 101$ kPa).
[5] **Fig. 5.** Dependences of the average discharge radiation power in air for the UV-A spectrum range on the repetition rate of voltage pulses at pressures: *1*—101 kPa, *2*—13.3 kPa (at $U = 12$ kV, $d = 2$ mm).
[6] **Fig. 6.** Dependences of the average discharge radiation power in air for the UV-A spectrum range on the charging voltage at a frequency $f = 80$ Hz and pressures: *1*—101 kPa, *2*—13.3 kPa (at $U = 12$ kV, $d = 2$ mm).
[7] **TABLE 1.** Maximum values of UV-discharge power at different air pressures ($U = 20$ kV, $f = 1000$ Hz, $d = 2$ mm).
[8] **Fig. 7.** ×50 magnification of image of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of the superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm.
[9] **Fig. 8.** Raman spectra of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of the superionic conductor Ag_2S at atmospheric air pressure of 1 atm.
[10] **Fig. 9.** Background-corrected and normalized (using the band at 969 cm^{-1}) Raman spectra of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of the superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm. The spectra are shifted along the ordinate axis for clearness.
[11] **TABLE 2.** Identification of Ag_2S spectra of the CRS based on data from Ref. [18].
[12] **Fig. 10.** Phototransformation of the film dot synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm before (*a*) and after (*б*) irradiation with a 785 nm laser.
[13] **Fig. 11.** Transformation of the Raman spectra of the film synthesized from the products of an overvoltage nanosecond discharge between electrodes of superionic conductor Ag_2S at an atmospheric air pressure of 1 atm before and after irradiation with a 785 nm laser.
[14] **Fig. 12.** Corrected Raman transformation spectra of the film before and after irradiation with a 785 nm laser.