

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ОКСИГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ **

Е. А. Невар^{1*}, М. И. Неделько¹, А. О. Радомцев¹, Е. В. Белецкий²,
Н. Н. Тарасенко¹, Н. В. Тарасенко¹

УДК 535.375.5;620.3;533.9

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь;
e-mail: a.nevar@ifanbel.bas-net.by

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

(Поступила 10 февраля 2023)

Экспериментально исследован процесс формирования наноструктур оксигидроксида железа методом низкотемпературного плазменного электролиза, в том числе плазма тлеющего разряда при атмосферном давлении между металлическим электродом и жидкостью. Обсуждаются результаты изучения структуры и состава формируемых наночастиц.

Ключевые слова: наноструктура, оксигидроксид железа, плазма, тлеющий разряд.

We performed experimental studies of iron oxyhydroxide nanostructures formation process by low-temperature plasma electrolysis, including spectroscopic investigation of glow discharge plasma at atmospheric pressure between a metal electrode and liquid. The results of characterization of the structure and composition of the formed nanoparticles are under discussion.

Keywords: nanostructure, iron oxyhydroxide, plasma, glow discharge.

Введение. Физические и химические свойства наноструктурированных материалов во многом определяются их структурой, зависят от размера и морфологии. Если в начальный период внимание привлекали одномерные наночастицы, такие как нанопроволоки, наностержни, наноленты, нанотрубки, то впоследствии область исследований расширилась на многомерные структуры в силу их уникальных свойств. Многомерные структуры можно представить в виде упорядоченных конструкций, состоящих из одномерных нанокомпонентов. Наряду со свойством одномерных наночастиц (эффектом квантового ограничения) они обладают дополнительными свойствами — синергетическим эффектом и эффектом разветвленной поверхности [1]. Пористая структура и высокая удельная площадь поверхности способствуют улучшению каталитических возможностей многомерных наноматериалов, а повышение коэффициента поглощения света в слоистых структурах может быть полезно для энергетических применений.

В последнее десятилетие особый интерес в фундаментальных и прикладных исследованиях сфокусирован на синтезе и применении наночастиц оксидов и оксигидроксидов железа в связи с их потенциальными применениями для очистки сточных вод от токсичных тяжелых металлов и органических загрязнителей из-за их превосходной адсорбционной и каталитической способности, а также безопасности для окружающей среды [2, 3]. Кроме того, оксиды железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) благодаря доступности, природной нетоксичности, низкой стоимости и высокой теоретической емкости считаются перспективными для создания нового поколения литий-ионных анодных материалов [4].

SYNTHESIS OF IRON OXYHYDROXIDE NANOSTRUCTURES IN GLOW DISCHARGE PLASMA AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Е. А. Невар^{1*}, М. И. Неделько¹, А. О. Радомцев¹, Е. В. Белецкий¹, Н. Н. Тарасенко¹, Н. В. Тарасенко¹
(¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: a.nevar@ifanbel.bas-net.by; ² St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia)

**Доложено на X международной конференции “Физика плазмы и плазменные технологии”, 12—17 сентября 2022 г., Минск, Беларусь.

В [5, 6] сообщалось, что оксигидроксид железа FeOOH обладает удельной емкостью ~ 900 — 1400 мАч/г, что выше, чем у анодов на основе оксидов железа, таких как Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Особый интерес вызывает синтез ежеподобных трехмерных наноструктур оксида и оксигидроксида железа из радиально собранных наноигл [1—9]. В кристаллическую структуру таких наночастиц могут быть интеркарированы различные анионы или функциональные группы, что позволит более эффективно использовать их в качестве материала электродов для суперконденсаторов и литий-ионных батарей [10, 11]. Методы синтеза, функционализации поверхности и физико-химические характеристики ежеподобных нано-/микрочастиц представлены в некоторых обзорных работах (см., например, [1—9]). Следует отметить, что электрохимические устройства накопления и преобразования энергии, например топливные элементы и суперконденсаторы, благодаря их высокой эффективности и экологичности являются важными инструментами для разработки альтернативных источников энергии из-за возможности быстрой перезарядки, длительного срока службы и высокой удельной мощности.

В настоящей работе синтез наночастиц осуществлен методом низкотемпературного плазменного электролиза, основанного на генерации тлеющего разряда при атмосферном давлении между металлическим электродом и водным раствором сульфата железа. Синтезированные в плазме наноматериалы исследованы спектроскопическими, рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими методами. На основании зарегистрированных спектров излучения плазмы предложены возможные механизмы образования ежеподобных трехмерных наноструктур оксигидроксида железа.

Методика эксперимента. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Металлический электрод представляет собой капилляр из нержавеющей стали (далее игла), через который подается аргон (скорость потока ~ 20 мл/мин). Внешний диаметр электрода 800 мкм, внутренний 500 мкм. Поток газа регулируется с помощью натекателя. Игла расположена на расстоянии 2—6 мм от поверхности жидкости. В качестве “жидкого электрода” использован 0.1 М водный раствор сульфата железа с погруженным в него графитовым электродом. Разряд запитывается от стабилизированного источника постоянного тока с максимальным напряжением 3.6 кВ. Схема подключения позволяет путем переключения ключа менять полярность электродов. Ток разряда 3.2—5.6 мА. При увеличении напряжения источника питания происходит пробой разрядного промежутка между поверхностью раствора и торцом электрода и зажигается тлеющий разряд. Стабильное состояние плазмы обеспечено путем подбора параметров разрядной цепи и потока аргона. Время обработки раствора 90 мин. Полученные частицы осаждали центрифугированием и промывали дистиллированной водой.

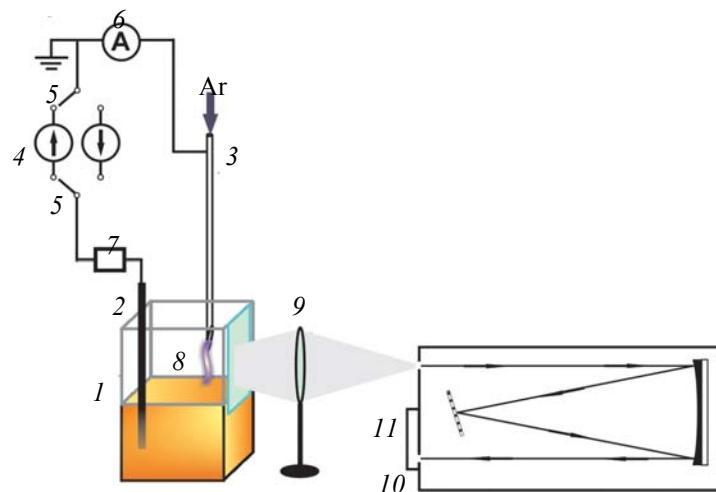


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 — кювета с раствором сульфата железа (“жидкий электрод”), 2 — графитовый электрод, 3 — игла, 4 — источник питания, 5 — ключ, 6 — амперметр, 7 — резистор, 8 — плазма, 9 — линза, 10 — спектрометр, 11 — ПЗС-детектор

Свечение разряда через прозрачное окно резервуара и кварцевую линзу (диаметр 50 мм, фокусное расстояние 75 мм) направлялось на щель монохроматора/спектрографа S3801 (Solar TII, Беларусь), выполненного по схеме Черни—Тернера с плоской дифракционной решеткой 600 штр./мм и регистрировалось с помощью ПЗС-детектора C10416 (Hamamatsu, Япония). Размер входной щели

15 мкм. Обработка сигналов осуществлялась с помощью персонального компьютера и соответствующего программного обеспечения.

Полученные наноструктуры исследованы спектроскопическими методами. Морфология и состав частиц изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Спектры поглощения коллоидных растворов в УФ и видимой областях зарегистрированы на спектрометре Cary 500 в диапазоне 200—2000 нм с использованием 5-мм кюветы. Состав полученных наноструктур и наличие функциональных групп на их поверхности установлены с помощью ИК-Фурье-спектроскопии. Для анализа образцы наносились на алюминиевую фольгу, коэффициент отражения которой близок к 100 % в исследуемой области спектра (400—4000 cm^{-1}), и сушили при комнатной температуре. Спектры образцов записывали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nexus (Thermo Scientific, США) со спектральным разрешением 0.1 cm^{-1} и максимальным отношением сигнал/шум 33000:1.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) осажденных наноструктур зарегистрированы с помощью КР-спектрометра Spectra Pro 500i, $\lambda = 532$ нм (Nd-YAG-лазер, мощность 30 мВт) в конфигурации обратного рассеяния со спектральным разрешением $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$.

Морфология и элементный состав осажденных наночастиц изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55WDS (Carl Zeiss, Германия) с EDX-приставкой для определения элементного состава образца. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки синтезированных наночастиц в виде порошка определены методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 (Россия). Угловые зависимости интенсивностей дифракционных пиков измерены с использованием излучения $\text{Cu}K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ нм). Рентгеновские данные получены при $2\Theta = 20$ —80° при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Исследованы два режима разряда: режим 1 (игла — анод, жидкость — катод) и режим 2 (игла — катод, жидкость — анод) при силе тока 3.2—5.6 мА. После обработки раствора в течение 90 мин в режиме 1 исходный желтовато-коричневый цвет раствора менялся на светло-желтый. В случае режима 2 раствор приобретал темно-оранжевую окраску. Как исходный, так и обработанные плазмой растворы оптически плотные, поэтому для регистрации спектров поглощения их разбавляли в 20 раз. Спектры поглощения растворов (рис. 2), обработанных в плазме при различной полярности электродов, характеризуются наличием максимума 295 нм, который указывает на возможное образование наночастиц оксида железа [12].

Спектры КР полученных образцов приведены на рис. 3. Максимумы 222 и 280 cm^{-1} подтверждают присутствие в образце оксида железа Fe_3O_4 [13]. Спектр КР исходного раствора содержит интенсивные полосы при 982 и 1006 cm^{-1} , которые можно отнести к симметричным валентным модам ν_1 сульфатных групп [14].

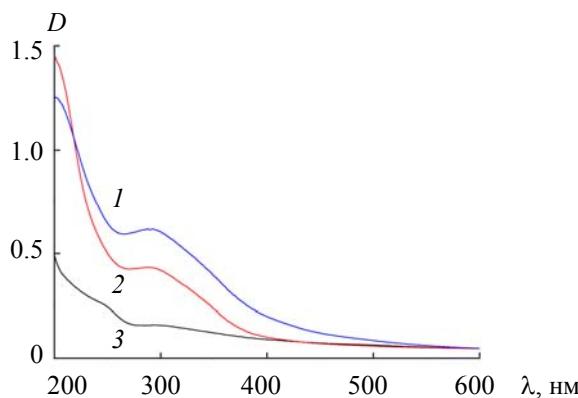


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц, синтезированных при тлеющем разряде атмосферного давления в режимах 1 (1), 2 (2) и исходного 0.1 М водного раствора FeSO_4 (3)

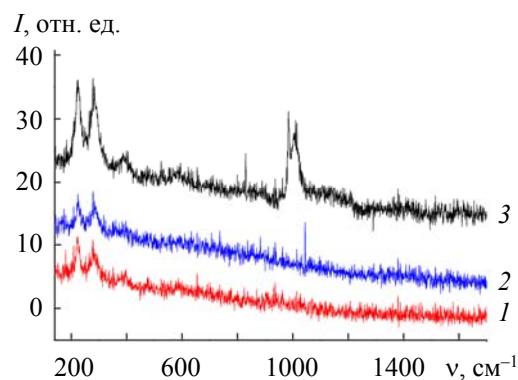


Рис. 3. Спектры КР осажденных наночастиц, синтезированных при тлеющем разряде атмосферного давления в режимах 1 (1), 2 (2) и исходного 0.1 М водного раствора FeSO_4 (3)

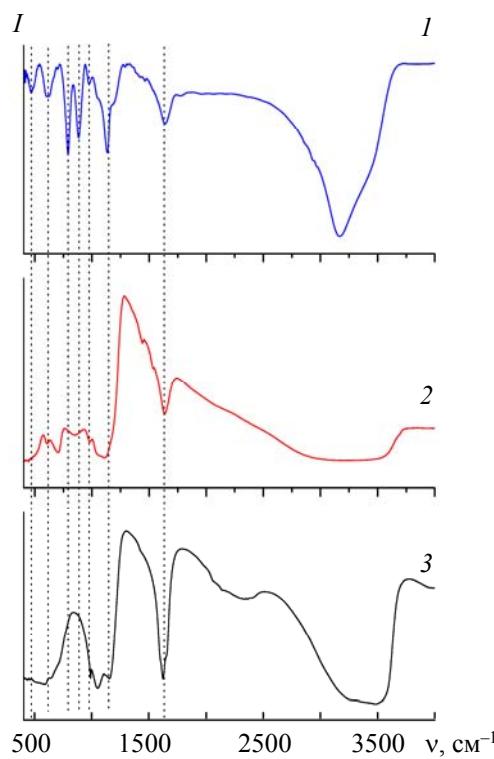


Рис. 4. ИК-спектры наночастиц, синтезированных при тлеющем разряде атмосферного давления в режимах 1 (1), 2 (2), и исходного 0.1 М водного раствора FeSO_4 (3)

Рентгеновские дифрактограммы порошков (не представлены) показали, что образцы являются слабокристаллическими. Рентгенограммы образцов, полученных после воздействия плазмой, указывают на присутствие оксида железа Fe_3O_4 , а также оксигидроксида железа в фазе гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$). Для режима 1 основной фазой является гетит (52 %), для режима 2 — Fe_3O_4 (62 %). Результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с ИК-Фурье-спектрами. В ИК-спектрах образцов (рис. 4) наблюдается широкая полоса в области ~ 3300 — 3500 cm^{-1} , относящаяся к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям О—Н в воде, а также полоса в области ~ 1620 — 1630 cm^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям Н—О—Н [15]. Для образца 1 (режим 1) вблизи 3190 cm^{-1} можно выделить полосу валентных колебаний гидроксила в структуре $\alpha\text{-FeOOH}$ [16]. Полосы при 883 и 795 cm^{-1} , характерные для деформационных колебаний гидроксила в $\alpha\text{-FeOOH}$ [2, 16, 17], отчетливо наблюдаются для образца 1. Сильные полосы при 616 и 469 cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям Fe—O [2]. Наличие полос аморфного гидроксида при 1124 и 986 cm^{-1} характерно для всех образцов [2].

Для исследования влияния полярности разряда на морфологию и состав образующихся наночастиц выполнены СЭМ-исследования и EDX-картирование с использованием микроскопа SUPRA 55WDS (Carl Zeiss, Германия). Согласно СЭМ-изображениям (рис. 5), образцы состоят из иерархических ежеподобных структур, собранных из наноигл, диаметром 1 — 1.5 и 1 — 2.5 мкм для режимов 1 и 2. Когда жидкость действует как катод (рис. 5, а), частицы состоят из субъединиц с иглами длиной $<300 \text{ нм}$. При использовании режима 2 (жидкость — анод) общий размер структур сохраняется, однако длина игл достигает 1 мкм (рис. 5, б). Диаметр игл в обоих случаях $\sim 60 \text{ нм}$. Спектры EDX (не представлены) подтверждают, что полученные образцы состоят в основном из железа и кислорода с присутствием следовых количеств серы.

Результаты спектроскопических исследований плазменной струи, генерируемой в потоке аргона между металлическим и жидким электродами, представлены на рис. 6. Расшифровка спектров выполнена с помощью баз данных [18, 19]. В диапазоне 300 — 400 нм , где сконцентрировано основное излучение тлеющего разряда, наблюдаются полосы гидроксила OH (A — X) и второй положительной системы молекулы азота N_2 (C — B) (337.1 , 357.7 , 375.5 и 380.5 нм). В видимой области спектра заре-

гистрированы спектральная линия атома водорода H_α (656.28 нм) и линии аргона. Отметим, что излучения атомов железа зарегистрировать не удалось (даже в области 400—600 нм, где спектр линий железа довольно богатый), скорее всего, из-за недостаточно высокой температуры плазмы и высоких энергий возбуждения верхних уровней атомов железа.

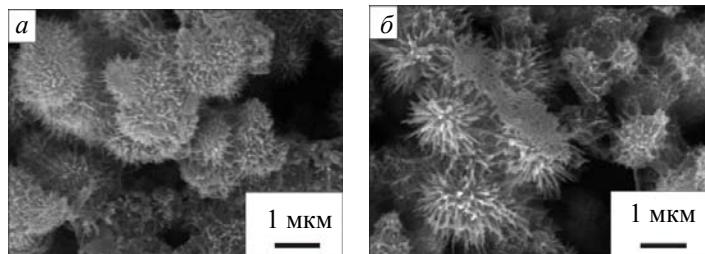
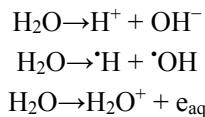


Рис. 5. СЭМ-изображения ежеподобных структур, синтезированных при тлеющем разряде атмосферного давления в контакте с жидкостью в режимах 1 (а) и 2 (б)

Появление в спектрах плазмы линий атомов водорода и полосы гидроксил-иона объясняется диссоциацией молекул воды. Основные химические реакции, ответственные за образование этих реактивных частиц, согласно [7]:



Вращательные полосы излучения молекулы азота N_2 и гидроксильного радикала OH использованы для определения газовой температуры разряда T_g . Методы определения температуры газа с использованием обеих вращательных полос описаны в [20, 21]. Они основаны на измерении относительных интенсивностей вращательных линий соответствующих полос азота и гидроксила в предположении, что населенности вращательных уровней возбужденных электронных состояний подчиняются распределению Больцмана и вращательная температура T_{rot} соответствует газовой температуре разряда T_g .

Используемые методы оценки температуры основаны на поиске наилучшего соответствия между экспериментальными и смоделированными эмиссионными спектрами радикалов OH или второй положительной системы N_2 . Для компьютерного моделирования молекулярных спектров использована программа SPECAIR. На рис. 7 представлена аппроксимация спектров N_2 и OH (вставки) теоретически рассчитанными для оценки колебательной и вращательной температур плазмы. Различие колебательных (~2800 и ~3000 К (режимы 1 и 2)) и вращательных (~900 и ~850 К (режимы 1 и 2)) температур указывает на неравновесное состояние микроплазмы этого типа разряда. Температура газа (вращательная температура T_{rot}), рассчитанная по молекулярным спектрам, хорошо согласуется с данными [22], где условия разряда аналогичны (разряд при атмосферном давлении в аргоне при токе в несколько миллиампер).

Для оценки температуры электронов плазмы широко используется метод относительных интенсивностей спектральных линий [23]. Однако подходящих эмиссионных линий для определения по ним электронной температуры плазмы из соотношения атомных линий с разной энергией возбуждения или атомной и ионной линий в спектре излучения разряда не найдено. Поэтому при оценке концентрации электронов из уширения спектральных линий принималось, что электронная температура ≤ 10000 К аналогична оцененной в [22]. Концентрация электронов [24], оцененная по измеренной штарковской ширине линии атома водорода H_α 656.28 нм (рис. 6, б, вставка) составила $8.02 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (режим 1) и $5.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (режим 2).

Точные механизмы зарождения и роста наночастиц в плазме тлеющего разряда с жидким электродом до конца не выяснены, однако очевидно, что это происходит вследствие окислительно-восстановительных реакций с ионами материала жидкого электрода под воздействием плазмы.

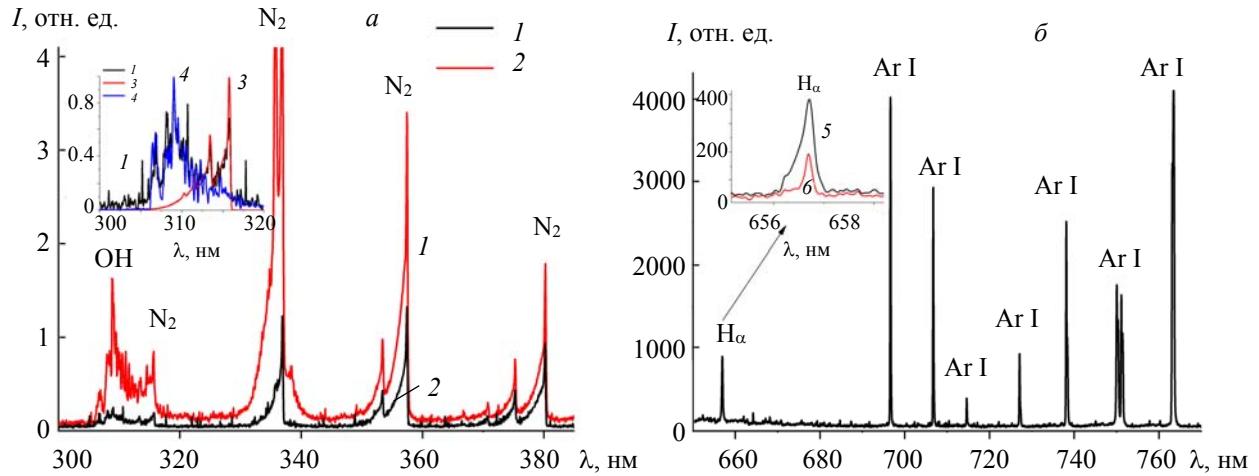


Рис. 6. Спектры излучения плазмы: *а* — режим 1, в области 300—380 нм при силе тока 3.5 (1) и 5.6 мА (2); на вставке — увеличенный участок спектра 1 в области 300—320 нм, аппроксимированный теоретически рассчитанными спектрами N_2 (3) и OH (4); *б* — в области 650—770 нм; на вставке — увеличенный участок с H_α : режимы 1 (5) и 2 (6)

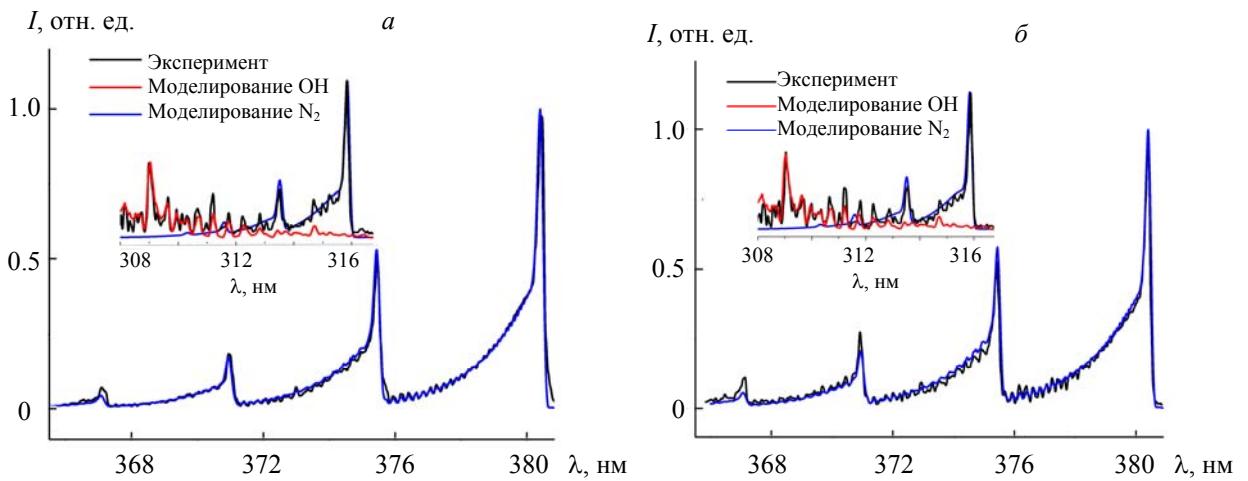


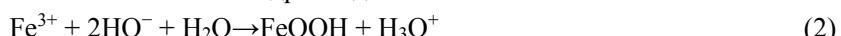
Рис. 7. Спектры молекул N_2 и OH (вставки), аппроксимированные теоретически рассчитанными спектрами: *а* — режим 1, $T_{\text{vib}} = 2800$ К, $T_{\text{rot}} = 900$ К, *б* — режим 2, $T_{\text{vib}} = 3000$ К, $T_{\text{rot}} = 850$ К

В работах [25, 26] исследованы распределения потенциала плазмы для системы плазма—жидкость при постоянном токе и низком давлении в атмосфере аргона и тлеющем разряде атмосферного давления в воздухе над поверхностью дистиллированной воды [27]. Когда жидкость выступает катодом, вблизи поверхности жидкости имеет место большое падение напряжения, под действием которого высокоэнергетические ионы аргона способствуют разогреву поверхности жидкости, разложению ее на компоненты, распылению раствора и инжекции вторичных электронов. Плазма сопровождается УФ-свечением, что также способствует усилиению ее активирующего действия на раствор с образованием водорода, гидроксильных радикалов и ионных частиц H_2O^+ . В случае с жидким анодом падение потенциала вблизи поверхности жидкости в разы меньше, чем в катодном слое, следовательно, активирующее действие плазмы на раствор менее выражено при разложении молекул воды на водород, гидроксильные радикалы и др. Таким образом, в обоих разрядах генерируются одни и те же реактивные частицы, однако в случае разряда с жидким катодом их намного больше. Следовательно, эффективность наработки в разряде с жидким катодом выше, чем с жидким анодом, что, вероятно, влияет на размер и структуру конечных продуктов.

Ранее [2, 7] было показано, что при использовании импульсного разряда с жидким электродом синтез наночастиц оксигидроксида железа в основном происходит вследствие воздействия окислительно-восстановительных свойств активных частиц, образующихся в плазменном разряде. Согласно установленному механизму синтеза, определяющую роль в этом процессе играет образующийся при разряде гидроксильный радикал. В [2] предложены следующие уравнения для описания механизма синтеза оксигидроксида: окисление ионов двухвалентного железа до ионов трехвалентного железа гидроксильными радикалами



преобразование ионов трехвалентного железа в оксигидроксид железа



преобразование неокисленных ионов двухвалентного железа в оксигидроксид железа



Из уравнений видно, что в жидкой фазе гидроксильный радикал играет важную роль в реакции окисления двухвалентного железа до трехвалентного иона. Гидроксил-ионы, образующиеся в результате окислительно-восстановительной реакции (1), могут служить реагентами для образования ежеподобных наночастиц оксигидроксида железа в ходе реакций (2) и (3).

Процесс формирования наночастиц можно разделить на две стадии — зародышеобразование и рост. При возбуждении плазмы на границе плазма—жидкость образуется большое количество свободных электронов и высоконергетических частиц, которые вызывают активацию ионов железа и приводят к быстрому процессу нуклеации в этой области. На начальном этапе мелкие зародыши оксигидроксида железа самопроизвольно объединяются в более крупные наночастицы, чтобы минимизировать общую поверхностную энергию системы, и покидают “зону реакции”. Вследствие тенденции одномерного роста наностержней на поверхности частиц вырастают короткие наноиглы, которые в дальнейшем формируют ежеподобные иерархические наноструктуры.

Таким образом, в условиях тлеющего разряда, когда анодом является поверхность жидкости, формируются наночастицы с иглами, в три раза превышающими по длине аналогичные фрагменты наноструктур, получаемых при жидким катоде. В последнем случае концентрация реактивных частиц в плазме выше и, соответственно, должно иметь место усиление ее активирующего действия на раствор, способствующее росту наноструктур. Данный экспериментальный результат можно объяснить более высокой температурой вблизи поверхности жидкого катода, которая оказывает влияние на кинетику процесса зародышеобразования и роста наноструктур [27].

Заключение. Методом низкотемпературного плазменного электролиза водного раствора сульфата железа синтезированы наночастицы оксигидроксида железа. Установлено, что полярность электродов влияет на характеристики плазмы и морфологию синтезируемых частиц. Продемонстрировано формирование иерархических ежеподобных структур, собранных из наноигл различных размеров, при изменении полярности электродов. Формирование структур с указанной морфологией важно для дальнейшего использования в качестве материала для анодов литий-ионных аккумуляторов.

Зарегистрированы и проанализированы спектры излучения плазмы, генерируемой в потоке аргона между металлическим и жидким (водный раствор сульфата железа) электродами. Оценены температуры (колебательная и вращательная) путем аппроксимации зарегистрированных эмиссионных спектров молекулы азота теоретически рассчитанными. На основании результатов исследований можно сделать вывод, что наиболее вероятным механизмом образования наночастиц оксигидроксида железа при низкотемпературном плазменном электролизе является окисление ионов двухвалентного железа до ионов трехвалентного железа гидроксильными радикалами с последующим преобразованием ионов трехвалентного железа в оксигидроксид железа.

Работа выполнена при поддержке НАН Беларуси (задание “Конвергенция” 2.2.05), Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф21РМ-104) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-53-04010).

- [1] **R. Ma, L. Xiang, X. Zhao, J. Yin.** Materials, **15** (2022) 2846, <https://doi.org/10.3390/ma15082846>
- [2] **A. Tiya-Djowe, S. Laminsi, G. L. Noupeyi, E. M. Gaigneaux.** Appl. Catalysis B: Environ., **176** (2015) 99—106, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.053>
- [3] **B. Wang, H. Wu, L. Yu, R. Xu, T.-Th. Lim, X. W. (David) Lou.** Adv. Mater., **24** (2012) 1111—1116, doi: 10.1002/adma.201104599
- [4] **X. Chen, Y. Zeng, Z. Chen, S. Wang, C. Xin, L. Wang, C. Shi, L. Lu, C. Zhang.** Front. Chem., **8** (2020) 328, doi: 10.3389/fchem.2020.00328
- [5] **L. Yu, S. Xi, C. Wei, W. Zhang, Y. Du, Q. Yan, Z. Xu.** Adv. Energy Mater., **5** (2015) 1401517, doi: 10.1002/aenm.201401517
- [6] **L. Yu, C. Wei, Q. Yan, Z. J. Xu.** Nano Energy, **13** (2015) 397—404, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.003>
- [7] **M. A. Bratescu, N. Saito, O. Takai.** Current Appl. Phys., **11**, N 5 (2011) S30—S34
- [8] **A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A. R. Phull, J. S. Ali, A. Hussain.** Nanotech., Sci. Appl., **9** (2016) 49—67
- [9] **G. Wei, Y. Lu, S. Liu, H. Li, X. Liu, G. Ye, J. Chen.** Chin. Chem. Lett., **32**, N 1 (2021) 497—500, <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.04.019>
- [10] **H. Lee, S. H. Park, S.-J. Kim, Y.-K. Park, K.-H. An, B.-J. Kim, S.-Ch. Jung.** J. Nanomaterials (2014) 132032, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/132032>
- [11] **E. V. Beletskii, M. A. Kamenskii, E. V. Alekseeva, A. I. Volkov, D. A. Lukyanov, D. V. Anishchenko, A. O. Radomtseu, A. A. Revezuk, O. V. Glumov, O. V. Levin.** Appl. Surface Sci., **597** (2022) 153698, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153698>
- [12] **V. A. Niraimathee, V. Subha, R. S. Ernest Ravindran, S. Renganathan.** Int. J. Environ. Sustainable Development, **15**, N 3 (2016) 227—240
- [13] **P. C. Panta, C. P. Bergmann.** J. Mater. Sci. Eng., **5** (2015) 217, doi:10.4172/2169-0022.1000217
- [14] **N. Buzgar, A. Buzatu, I. V. Sanislav.** Analele Științifice Ale Universității “Al. I. Cuza” Iași Geologie, LV, N 1 (2009) 5—23, http://geology.uaic.ro/auig/articole/2009%20no1/1_L01-Buzgar%20-%20pag%205-23.pdf
- [15] **M. Amini, Y. Mousazade, Z. Zand, M. Bagherzadeh, M. M. Najafpour.** Sci. Rep., **11** (2021) 6642, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85672-x>
- [16] **A. F. Betancur, F. R. Pérez, M. del M. Correa, C. A. Barrero.** Opt. Pura Appl., **45**, N 3 (2012) 269—275
- [17] **L. Mei, L. Liao, Z. Wang, C. Xu.** Adv. Mater. Sci. Eng. (2015) 250836, <https://doi.org/10.1155/2015/250836>
- [18] **Р. Пирс, А. Гейдон.** Отождествление молекулярных спектров, Москва, Иностр. лит. (1949)
- [19] **А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райской, В. А. Славный, Е. Я. Шрейдер.** Таблицы спектральных линий. Справочник, Москва, Наука (1977)
- [20] **V. I. Arkhipenko, A. A. Kirillov, L. V. Simonchik, S. M. Zgirouski.** Plasma Source Sci. Technol., **14**, N 4 (2005) 757—765
- [21] **В. В. Ажаронок.** Спектроскопия плазмы и природных объектов, под ред. В. И. Архипенко, Б. С. Буракова, А. Ф. Чернявского, НАН Беларуси, Ин-т мол. и ат. физики, Минск, Бел. наука (2007)
- [22] **V. I. Arkhipenko, A. A. Kirillov, Y. A. Safronau, L. V. Simonchik, S. M. Zgirouski.** Eur. Phys. J. D, **66** (2012) 252, doi: 10.1140/epjd/e2012-30359-x
- [23] **Г. Грим.** Спектроскопия плазмы, Москва, Атомиздат (1969)
- [24] **M. A. Gigosos, V. Cardenoso.** J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **29** (1996) 4795—4838
- [25] **T. Kaneko, K. Baba, R. Hatakeyama.** J. Appl. Phys., **105** (2009) 103306, doi: 10.1063/1.3133213
- [26] **Q. Chen, J. Li, Y. Li.** J. Phys. D: Appl. Phys., **48** (2015) 424005, doi:10.1088/0022-3727/48/42/424005
- [27] **А. К. Шуайбов, М. П. Чучман, Л. В. Мессарош.** ЖТФ, **84**, № 6 (2014) 60—64