

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА  
ШЕВЧЕНКА  
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол № \_\_\_\_ засідання кафедри

від “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Воднева обробка поверхні золотої плівки на склі**

Випускна кваліфікаційна робота магістра

студента спеціальності 105

Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Високі технології (прикладна фізика та наноматеріали)»

**Кривицького Віктора Віталійовича**

Науковий керівник

доцент кафедри теоретичних

основ високих технологій

к.ф.-м.н. **Васильєв Анатолій Георгійович**

Оцінка захисту роботи

---

Київ – 2024 р

## АНОТАЦІЯ

**Кривицький В.В.** Воднева обробка поверхні золотої плівки на склі.

Кваліфікаційна робота магістра за напрямом підготовки 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Високі технології (прикладна фізика та наноматеріали)» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут високих технологій, кафедра Нанофізики конденсованих середовищ. – Київ – 2024.

**Науковий керівник:** к. ф.-м. н., доц. Васильєв А.Г. науковий співробітник.

У роботі експериментально досліджено вплив часу між імпульсами струму електролізу при водневої обробки на поверхневий шар золотої плівки на склі. Надано результати дії 15 імпульсів електролізного струму тривалістю 2 с. з інтервалами часу між імпульсами в одну, дві, три та чотири хвилини. Висновки що до змін у фізичних властивостях поверхневого шару золотої плівки на склі фіксувались за допомогою поверхневого плазмонного резонансу. Остаточна шорсткість поверхні золотої плівки на склі формується при наданні 15 імпульсів електролізного струму тривалістю 2 с. з інтервалами часу між імпульсами в одну хвилину між імпульсами.

**Ключові слова:** водень, золота плівка на склі, обробка воднем, електроліз, воднева крихкість, шорсткість, поверхневий плазмонний резонанс.

## ABSTRACT

**Kryvytskyi V.V.** Hydrogen treatment of the surface of the gold film on the glass.

Qualification work of the master in the field of study 105 Applied Physics and Nanomaterials within the educational program 'High Technologies (Applied Physics and Nanomaterials) – Taras Shevchenko Kyiv National University, Institute of High Technologies, Department of Theoretical Foundations of High Technologies. – Kyiv – 2024.

**Scientific supervisor:** Cand. Sc. (Phys.-Math.), doc. Vasiliev A.G. Researcher.

The study experimentally investigates the influence of the time interval between pulses of electrolysis current during hydrogen treatment on the surface layer of a gold film on glass. Results are provided for the effect of 15 pulses of electrolysis current lasting 2 seconds each, with time intervals between pulses of one, two, three, and four minutes. Conclusions regarding changes in the physical properties of the surface layer of the gold film on glass were determined using surface plasmon resonance. The final surface roughness of the gold film on glass is observed when applying 15 pulses of electrolysis current lasting 2 seconds each, with intervals of one minute between pulses.

**Keywords:** hydrogen, gold film on glass, hydrogen treatment, electrolysis, hydrogen embrittlement, Surface roughness, surface plasmon resonance.

## ЗМІСТ

Вступ.....	6
Розділ 1 . Можливості водневої обробки золотої плівки.....	8
1.1 Насичення металу воднем.....	8
1.1.1 Адсорбція.....	9
1.1.2 Хемосорбція.....	10
1.1.3 Перехід через граничну поверхню .....	11
1.1.4 Дифузія.....	11
1.1.5 Дегазацію водню з металу.....	13
1.2 Інші способи насичення воднем.....	13
1.2.1 Насичення металу потоком протонів у вакуумі .....	13
1.2.2 Насичення металу завдяки електролізу у водному розчині сірчаної кислоти .....	14
1.3 Воднева крихкість металів .....	14
1.3.1 Пастки водню в металі .....	15
1.3.2 Накопичення водню у пастках стає причиною водневої крихкості .....	16
1.4 Поверхневий плазмонний резонанс .....	16
1.4.1 Поверхневі плазмон-поляритони .....	16
1.4.2 Поверхнево плазмоний резонанс. Метод Кречмана.....	18
1.4.3 Експрес аналіз дії водневої обробки на сенсор плазмонного резонансу.....	19
1.5 Задача що поставлена у роботі .....	19
Розділ 2 . Воднева обробка.....	21
2.1 Електроліз як метод насичення воднем.....	21
2.1.1 Сенсор плазмонного резонансу .....	21

2.1.2 Імпульсна воднева обробка.....	22
2.2 Час одного імпульсу струму електролізу .....	24
2.3 Час між імпульсами струму електролізу .....	26
Розділ 3 . Результати водневої обробки.....	31
3.1 Дослідження впливу інтервалу часу між імпульсами струму електролізу на поверхневий шар сенсора ППР.....	31
3.2 Обговорення результатів експериментальних досліджень. ....	37
ВИСНОВКИ.....	40
Використана література.....	41

## Вступ

Сучасні досягнення в науці відкривають нові можливості у розв'язанні завдань, які перед нами виникають. Недавно на форумі у Давосі одною з тем для обговорювання було захворювання Х. Це таке захворювання, яке наразі не відоме, але яке може призвести до епідемії. Загрозою такого рівня в 2020 став STAR-COV19. Крім того, загроза від відомих захворювань на разі залишається високою. Нещодавній сполох гепатиту в Україні є прикладом нашої вразливості перед різними інфекціями. І це розуміння штовхає різних дослідників до пошуку нових засобів боротьби з різними інфекціями.

Добре відомо що інфекції які розповсюджуються повітряно-крапельним шляхом при попаданні на поверхню металу гинуть значно швидше ніж у зваженому стані. Відомо також, що наночастинки значно зменшують активності вірусів та бактерій [1] чи навіть повністю знешкоджують їх [2, 3]. Причому доведено що маленькі наночастинки з розміром 5-10 нм більш дієві ніж великі наночастинки. У свою чергу маленькі наночастинки не стабільні у розчинах, злипаються що веде до утворення великих наночастинок. Отже маленькі наночастинки потребують пошуку і використання спеціальних стабілізаторів. Використання наночастинок є перспективним засобом боротьби з збудниками захворювань.

Противірусна і антимікробна дія маленьких наночастинок і поверхонь твердих тіл пов'язана з ефектом підсилення локального поля. Цей ефект полягає у наступному. При наближенні до поверхні твердого тіла наночастинки, на відстань у декілька нанометрів, на поверхні тіла і наночастинки утворюються зони де наводиться електромагнітне поле з значною напруженістю. Цей ефект спостерігається при наближенні великої (вірус) і маленької наночастинок. Це призводить до виникнення пондеромоторних сил, які, в свою чергу, проявляють механічну дію на оболонку збудника. Величину пондеромоторної сили можливо збільшити при збудженні поверхневих плазмонів на поверхні твердого тіла (поверхневий

плазмонний резонанс) чи на металевих маленьких наночастинках (локалізований плазмонний резонанс), що призводить до посилення корисного ефекту від використання наночастинок чи наноструктурованих поверхонь [4].

Для отримання наноструктурованої поверхні золота можливо застосувати двостадійний спосіб виготовлення нанопористого золота [5]. На першому етапі використовують розчин галогеніду металу високої валентності або солі металу високої валентності та розчинного галогеніду для окислення та корозії срібла у фользі на основі сплаву золота і срібла. На другому етапі аміак, тіосульфат натрію тощо використовують для видалення утвореного нерозчинного галогеніду срібла для отримання нанопористого золота з діаметром пор від 2 нм до 100 нм. Отже, як бачимо, це досить складна і кошторисна технологія.

В якості розв'язку цього завдання можна використати водневу обробку золота. Воднева обробка базується на досить легкому проникненні водню в метали, що дозволяє відносно легко модифікувати властивості металу та його поверхні. [6-9].

Завданням даної роботи була розробка методики водневої обробки золотої плівки, яка б уникала руйнування золотої плівки але поверхня плівки була змінена. На поверхні плівки утворився наноструктурований шар, з шорсткістю близькою до 7 нм, оскільки наночастинки саме таких розмірів найбільш ефективні в антимікробній дії. Причому треба було домогтися такої зміни фізичних властивостей плівки, щоб вона залишала спроможність у збудженні плазмонів. Ми сподіваємось, що золоті плівки оброблені таким способом, матимуть покращені характеристики у антимікробній дії.

## Розділ 1.

### Можливості водневої обробки золотої плівки

Дію водню на метали можливо створити різними способами. Цього можливо досягти опромінюючи поверхню металу протонами. Або відтворити електроліз у розчині де є іони водню коли катод це метал що досліджується. Помістити метал у газове середовище що містить молекули водню або хімічні сполуки що містять у собі атоми водню. Наче б-то такі різні ситуації у яких опиняється метал, але ці різні ситуації приводять до однакових наслідків і їх не складно логічно об'єднано пояснити. Чому так, у чому це єднання? Це все єднання в унікальних властивостях атома водню. Атом водню найменший серед усіх атомів. Атоми металів, принаймні, якими ми цікавимося значно більші. Кристалічні решітки металів мають міжатомні порожнини розміри яких спів ставні з розміром атому водню. Атоми водню легко розташовуються у міжатомних порожнинах і при кімнатній температурі мають можливість хаотично рухатись по порожнинам. Тому коректно розглядати систему метал-водень як термодинамічну відкриту систему, тобто водень може як заходити в середину металу так і виходити з нього. Коли відбувається дія водню на метал при якій кількість водню в металі зростає прийнято називати насичення металу воднем. Дію що призводить до зменшення кількості атомів водню в металі називають дегазацією.

#### 1.1 Насичення металу воднем

Для кращого розуміння можливостей дії водню на метали розглянемо насичення металу воднем у ситуації коли зовні метал оточений газом що складається тільки з молекул водню. У такому випадку в результаті контакту газу з металом відбувається чотири основні процеси[10]:

### 1.1.1 Адсорбція

Молекули водню у газі хаотично рухаються і стикаються з поверхнею металу. Деяка частина молекул водню в основному завдяки сил Ван-дер-Вальса «прилипає» до поверхні металу. На металевій поверхні утворюється плівка з молекул водню завтовшки одну або декілька молекул (товщина шару залежить від тиску та температури газу). Це явище називається адсорбцією.

Як відомо, на межі конденсованих речовин з газами в силу несиметричності силового поля та специфічної взаємодії між частинками має місце локальне двовимірне згущення молекул газу, тобто явище їх адсорбції. Характер адсорбції, природно, багато в чому залежить від природи взаємодіючих реагентів, а також тиску та температури.

При не надто високих температурах, коли кінетична енергія молекул невелика і не може забезпечити їх зближення з атомами металу на досить малі відстані, панує так звана фізична адсорбція. Вона розвивається під дією ван-дер-ваальсових, орієнтаційних та індукційних сил, що відрізняються відносною далекодією та малими величинами. Всі ці сили, що зумовлюють тяжіння молекул до поверхні кристала та їх локальне згущення, компенсуються швидко зростаючими із зменшенням відстані силами електростатичного відштовхування. При цьому міжатомна взаємодія в молекулі адсорбованого газу змінюється мало і вона в основному зберігає властиві вільній молекулі характеристики.

У зв'язку з цим відмінними рисами фізичної адсорбції є, з одного боку, малі енергії зв'язку молекул газу з адсорбентом, з другого - адсорбція і десорбція їх без зміни природи молекул. Крім цього, теплота адсорбції мало залежить від природи адсорбенту і в основному визначається властивостями газу, що адсорбується. Зокрема у разі водню величина теплоти адсорбції близька до 1,5-2,0 ккал/моль. Оскільки в процесі фізичної адсорбції енергія системи зменшується (теплота адсорбції позитивна), остільки з рівнянь термодинаміки випливає, що зі зростанням температури кількість газу, що

адсорбується, також зменшується. Одночасно адсорбовані молекули, досить жорстко локалізовані при низьких температурах, на поверхні адсорбенту набувають енергію, достатню для їхньої двомірної міграції. Гранична температура, вище за яку важко виявляти фізичну адсорбцію, істотно нижче критичної температури адсорбованої речовини.

### 1.1.2 Хемосорбція

На поверхні металу хімічні зв'язки атомів металу не насичені і можлива дисоціація молекул водню і утворення окремих атомів. Тобто атоми металу і атоми водню утворюють тимчасово між собою хімічні зв'язки. Цей процес називається хемосорбцією. Для утворення цих зв'язків спочатку треба розірвати Н-Н зв'язок у молекулі водню. Отже витратити деяку енергію на розрив атомів у молекулі водню. Ця енергія міститься у хаотичному русі молекул. Чим вища температура тим вища вірогідність утворення окремих атомів водню на поверхні металу. При кімнатній температурі вірогідність утворення окремих атомів водню на поверхні металу незначна і цим процесом як правило нехтують. Хемосорбція водню помітна при температурі що перевищує 300°C.

При 300°C і більш високих температурах спостерігається розвиток хімічної адсорбції. Вона обумовлена формуванням більш міцних хімічних зв'язків між атомами водню та металу, для виникнення яких необхідне їхнє зближення на малі відстані та подолання потенційного (активаційного) бар'єру. Саме у зв'язку з цим хемосорбційні взаємодії відсутні при низьких температурах (мала кінетична енергія атакуючих молекул), незважаючи на сприятливі термодинамічні передумови.

При хемосорбції адсорбовані молекули пов'язані хімічними силами з атомами поверхні твердого тіла, які значною мірою пояснюються тим, що валентність атомів на поверхні не повністю насичена. Тому можна говорити

про хімічну взаємодію між газовими молекулами і атомами на поверхні металу, що призводить до дисоціації або руйнування газової молекули, при цьому адсорбція має великий тепловий ефект (до 200 ккал/моль)

Перехід від фізичного адсорбованого до хемосорбованого стану в більшості випадків відбувається тільки на спеціальних місцях поверхні, які називаються активними центрами. Як такі центри служать кути і грані кристалітів, а також дефекти кристалічних ґраток (точкові, межі зерен, дислокації). Центри у випадку мають різну активність.

Оскільки швидкість активаційних процесів може змінюватися в широких межах, остільки і встановлення хемосорбційних рівноваги у ряді випадків розтягується на великі проміжки часу. У зв'язку з цією особливістю процесу, як правило, при порівняно невисоких температурах нагрівання обумовлює збільшення кількості газу, що хемосорбується. При цьому, природно, система залишається в ряді випадків досить віддаленою від рівноважного стану, і хемосорбція зазвичай має необоротний характер.

### 1.1.3 Перехід через граничну поверхню

Атоми водню, на відміну від молекул, завдяки меншим розмірам ніж у молекул відносно легко переходять з хемосорбованого шару в середину кристалічної ґратки металу. І в цьому процесі як у хемосорбції потрібно атому долати деякий потенційний бар'єр[11], але він відносно малий і процес активний навіть при кімнатних температурах.

### 1.1.4 Дифузія

Атоми водню що опинились у середині металу роблять хаотичні перескоки по міжатомним або ще більшим порожнинам що містяться в

металі. Отже при температурах вищих за абсолютний нуль температур відбувається дифузія атомів водню в металі.

Легкість здійснення процесу дифузії водню у більшості металів пояснюється співвідношенням розмірів водневого атома та параметрів кристалічних ґрат металів. Реальний метал містить численні макро- і мікродфекти, які часто виконують функції колекторів водню. Дифузія атомів водню може здійснюватися кількома шляхами:

1. по міжвузлях кристалічних ґрат;
2. за межами зерен у полікристалічних зразках;
3. через недосконалість кристалічних ґрат усередині зерен.

Смітлс [10] дотримується погляду, що в основному дифузія відбувається по міжвузлях кристалічної решітки, в той час як межі зерен і недосконалості кристалічної решітки відіграють другорядну роль. Це було підтверджено рядом дослідів на монокристалах заліза [12], коли було показано, що за ідентичних умов параметри дифузії для монокристалічних та полікристалічних зразків виходять однаковими. Однак теорія утворення твердих розчинів і дифузії аж ніяк не дає відповіді на всі питання. У зв'язку з цим, очевидно, ідея про просторово рівномірний розподіл атомів водню у межах зразка металу є надто спрощеною. Особливу роль при цьому відіграють макропори, межі зерен та мозаїки, дислокації та вакансії, поблизу яких суттєво змінюється енергетичний стан атомів водню.

Отже ми розглянули всі стадії насичення воднем металу з газової фази важливі для нашої роботи і не торкались дифузії молекул газу до поверхні металу.

За наявності на поверхні металу шару хімічної сполуки (наприклад, оксиду) процес істотно ускладнюється, з одного боку, невизначеністю характеру процесів, що розвиваються на кордоні з газоподібною фазою (має місце чи ні етап дисоціації молекул в адсорбованому шарі; можуть чи ні молекули газу дифундувати в цьому шарі), з іншого, необхідністю обліку більшої кількості послідовних етапів при проникненні газу. Можна лише

зауважити, що швидкість сумарного процесу визначатиметься найповільнішою стадією.

#### 1.1.5 Дегазацію водню з металу

Дегазацію водню з металу прийнято розглядати у зворотному порядку, а саме:

1. Дифузію атомів водню в кристалічній решітці до поверхні
2. Рекомбінацію атомів водню в молекулу на поверхні металу
3. Дифузію (конвекцію) молекул газу від металу.

#### 1.2 Інші способи насичення воднем

На початку цього розділу було зазначено що насичення металу воднем можливо різними способами. Цього можливо досягти опромінюючи поверхню металу протонами, або відтворити електроліз у розчині де є іони водню коли катод це метал що насичуємо.

##### 1.2.1 Насичення металу потоком протонів у вакуумі

Насичення металу потоком протонів має значно менше етапів. Потік протонів в такому випадку направляють до поверхні металу. Протони досягають поверхні металу захоплюють електрон. Отже ми в такому випадку маємо на поверхні що найменше атом водню і етап хемосорбції у процесі насичення відсутній. Протони вже, як правило, мають енергію достатню для подолання потенційного бар'єру проникнення в середину металу, і етап проникнення в середину металу атому водню теж реалізовано. Тобто процес насичення металу потоком протонів складається з одного етапу, а саме дифузії атомів водню в металі.

Процес насичення металу потоком протонів не складний за кількістю етапів, але потребує складного та кошторисного обладнання що буде створювати потік протонів до поверхні металу що насичують воднем.

### 1.2.2 Насичення металу завдяки електролізу у водному розчині сірчаної кислоти

Процес насичення металу завдяки електролізу у водному розчині сірчаної кислоти має також як і процес насичення металу потоком протонів тільки один етап, етап дифузії водню в металі що насичують воднем. У водному розчині сірчаної кислоти присутні іони водню тобто протони. Для створення потоку протонів достатньо у розчин занурити вуглецевий електрод та приєднати до позитивного полюсу джерела струму. Потім метал, що потрібно наситити воднем, приєднати до негативного полюсу джерела струму і занурити у розчин сірчаної кислоти. Електричний струм у електроліті створить потік протонів до поверхні металу. Такий спосіб насичення металу значно дешевший за насичення металу потоком протонів у вакуумі, оскільки не потребує кошторисного обладнання. До того ж цей спосіб дозволяє легко керувати процесом насичення металу воднем.

### 1.3 Воднева крихкість металів

При виготовленні різноманітних сталевих виробів коли потребувалась термічне загартування виробу було помічено дивне явище – вироблена деталь при охолодженні тріскалась. Потім з'ясувалось що це явище пов'язане з властивостями сталі по відношенню до водню. Все у тому що концентрація водню у сталі більша при високій температурі за концентрацію водню . при кімнатній температурі. Отже, при охолодженні деталі, надлишковий водень повинен дегазувати з деталі. Але весь водень не встигає покинути деталь і

частина водню затримується у різноманітних дефектах що присутні у деталі. Коли накопичення водню у дефектах невелике, деталь не тріскається. Коли навпаки, накопичення велике, деталь руйнується. Таке руйнування суцільності металів під дією водню називають водневою крихкістю металів. У більшості технологічних випадків це шкідливе явище. Ми, навпаки, будемо намагатись використати шкідливе явище з користю для властивості виробу – сенсору поверхневого плазмонного резонансу.

### 1.3.1 Пастки водню в металі

Саме наявність пасток для атомів водню у металі надає можливість водню не обернено накопичуватись у металі. Метал при кімнатній температурі (температурі нижчій за температуру плавлення) як правило знаходиться у кристалічному стані. Навіть монокристали при кімнатній температурі мають точкові дефекти – вакансії. Рухаючись атом водню по міжвузлях виходить у вакансію і опиняється у стані коли потенційний бар'єр виходу з вакансії у міжвузля дещо вищій. А отже, час перебування у вакансії більший і атом у вакансії затримується. У цей час до вакансії може потрапити другий атом водню. Двом атомам значно вигідніший стан молекули ніж стани двох атомів. Таким чином, утворюється молекула водню. Для руйнування молекули потрібна дисоціація (хемосорбція). При кімнатній температурі вірогідність дисоціації молекули дуже мала. Отже в вакансіях велика вірогідність утворення молекул водню. Утворення молекули робить водень нерухомим. Так працює пастка водню на прикладі вакансії. У твердому тілі пастками також є: дві вакансії поруч, мікропори, дислокації, границі зерен та інші дефекти. Ефективність захвату атомів водню кожного з названого дефекту різна, але численні дослідження вказують на те що вони є пастками водню.

### 1.3.2 Накопичення водню у пастках стає причиною водневої крихкості

Продовжимо розгляд поведінки водню у вакансії. Утворення однієї молекули у вакансії не позбавляє її «привабливості» для збільшення кількості атомів у цій пастці. Отже у вакансії може утворитись декілька молекул водню. Такий стан може призвести до значної механічної напруги, що стане причиною збільшення розміру дефекту. Ще більш ефективно за таким сценарієм відбувається збільшення розмірів мікропор. Ефективність і сценарії розвитку дислокацій чи границь зерен дещо складніші для опису, але вони також центри зародження та розвитку тріщин. Отже, водень, накопичуючись у металі, може призводити до його руйнування. Руйнування металів відбуватиметься по одному з кількох феноменологічно різних механізмів [13].

### 1.4 Поверхневий плазмонний резонанс

Поверхневі електромагнітні хвилі, плазмон-поляритони, теоретично відомі ще з початку 20-го століття. Однак уявлення про них довгий час були надбанням вузького кола спеціалістів. Такі хвилі виникають у певних умовах поширюються вздовж межі розділу двох різнорідних середовищ і мають властивості, відмінні від звичайних електромагнітних хвиль. Їх деякі властивості та структура поля були вивчені ще А. Зоммерфельдом [14]. Далі ми розглянемо основні властивості та характеристики плазмон-поляритонів оптичного діапазону, способи їх збудження та особливості поширення.

#### 1.4.1 Поверхневі плазмон-поляритони

Найпростішою структурою [14], що підтримує поверхневі плазмони-поляритони, є плоска межа розділу між діелектриком і напівпростором що

містить носії електричних зарядів. Поверхневі хвилі можуть існувати лише на межах розділу матеріалів з протилежними знаками дійсних частин їх діелектричних проникностей, тобто тільки на межах розділу провідників та діелектриків. Поверхневі плазмон-поляритони існують лише при ТМ-поляризації, з ТЕ-поляризацією поверхневих мод не існує. Електричний вектор  $E$  має дві складові  $E_x$  – вздовж хвильового вектора та  $E_z$  – перпендикулярно поверхні; магнітний вектор  $H$  перпендикулярний напрямку поширення хвилі і лежить у поверхні що поділяє два напівпростори.

Поверхневі плазмон-поляритони, якими ми цікавимося у цій роботі, це повздовжні електромагнітні хвилі що утворюються на границі метал-діелектрик. Важливий параметр для плазмон-поляритону - товщини шарів за кожним середовищем, в яких переноситься енергія хвилі. Товщини шарів залежать від діелектричних проникностей середовищ що утворюють границю. Енергія що переносить електромагнітна хвиля швидко (за експонентою) згасає при віддалені від границі. Згасання енергії в середовищах, що межують, необов'язково пов'язане з втратами енергії, так як існує і при відсутності в них поглинання. Це згасання пояснюється ефективним «витисканням» поля хвилі з об'єму середовищ до поверхні розділу. Енергія хвилі «затиснута» у ці шари на границі розподілу. Ці шари мають різну товщину. Так у повітрі над металом товщина шару становить 15-20 нм, у золоті товщина шару не перевищує 5 нм. Оскільки товщини цих шарів залежать від діелектричних проникностей середовищ то зміни що відбуваються в цьому просторі найбільше впливають на плазмон-поляритоні навпаки плазмон-поляритони найсильніше діють на об'єкти що з'являються у цьому просторі.

### 1.4.2 Поверхнево плазмоний резонанс. Метод Кречмана

Плазмон-поляритони що утворюються на границі поділу на півпросторів діелектрик-метал прийнято називати поверхневими плазмонами. Окремо зупинимось на методах створення плазмонів опроміненням границі діелектрик-метал світлом. На цей час розроблено два ефективні методи збудження поверхневих плазмонів світлом: призмий і ґратковий. Для цієї роботи важливо розглянути призмий метод. Перетворення світла в плазмони призмий методом відбувається завдяки явищу порушеного повного внутрішнього відбиття при падінні р-поляризованого випромінювання з боку більш щільного оптичного середовища на межу метал-діелектрик. Метод відомий у двох модифікаціях: метод Отто та метод Кречманна. Обладнання на якому виконували роботу (Плазмон-6) реалізує саме метод Кречманна, тому розглянемо його докладно.

Для того, щоб на поверхні спостерігався резонанс необхідно, щоб вектор хвильової світла ( $k_s$ ) у площині збігався з хвильовим вектором поверхневої плазмонної хвилі ( $k_{sp}$ ) в металевій плівці.

$$k_s = \frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta \quad (1.1)$$

$$k_{sp} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (1.2)$$

де  $\epsilon_d$ ,  $\epsilon_m$  та  $n_p$  представляють: комплексну діелектричну проникність середовища над поверхнею сенсора, комплексну діелектричну проникність металу та показник заломлення призми відповідно, а  $\lambda$  – довжина хвилі падаючого світла. Співвідношення для кута збудження поверхневих плазмонів з урахуванням що  $n_p = \sqrt{\epsilon_p}$  , можна описати наступним чином:

$$\theta_{SPR} = \arcsin \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_p (\epsilon_m + \epsilon_d)}} \quad (1.3)$$

Плазмон-6 має в своєму керуванні гоніометр де встановлено призму з сенсором плазмонного резонансу. Світло що генерує лазер спектрофотометра

Плазмон-6 направляється до призми. Гоніометр повільно змінює кут падіння світла на сенсор плазмонного резонансу. При виконанні умов співвідношення (1.3) на металевій поверхні сенсора плазмонного резонансу збуджуються плазмони. Інтенсивність світла що повертається до електронного датчика зменшується. Таким чином електронний пристрій спектрофотометра Плазмон-6 реєструє залежність інтенсивності відбитого від сенсора світла, фактично криву поверхневого плазмонного резонансу. Крива поверхневого плазмонного резонансу це залежність інтенсивності світла відбитого на границі-метал-діелектрик від кута падіння світла на цю границю. Кут падіння що відповідає мінімуму інтенсивності світла є кут плазмонного резонансу (1.3).

#### 1.4.3 Експрес аналіз дії водневої обробки на сенсор плазмонного резонансу

Кут плазмонного резонансу згідно формулі (1.3) залежить від діелектричних проникностей середовища і металевої плівки саме у шарах на границі поділу метал-середовище. Оскільки завжди є можливість досягти умов при яких середовище зберігає свої властивості, зміни у спектрі плазмонного резонанси при водневій обробці можливо використати для аналізу дії водневої обробки на сенсор. Отже порівняння плазмонного резонансу від сенсора до водневої обробки та після неї містить у собі інформацію про зміни у поверхневому шарі металевої плівки сенсору.

#### 1.5 Задача що поставлена у роботі

Об'єкт що вивчаємо, сенсор плазмонного резонансу який використовують для різноманітних досліджень з використанням спектрофотометра Плазмон-6. Сенсор це плівка золота товщиною близько

50 нм що нанесено на скляну пластинку товщиною 1 мм. Робота що виконується експериментально досліджує дію водню на сенсор. Вона є продовженням циклу робіт колективу авторів [6-9], також продовженням роботи на здобуття кваліфікації «бакалавр»[15]. У роботі [9] винайдено спосіб водневої обробки поверхневого шару плівки. Цей спосіб – імпульсна обробка. Задача цієї роботи вивчити вплив інтервалу часу між імпульсами струму електролізу у водневій обробці на результат водневої обробки. Та завдяки цьому, вивчити можливості керування водневою обробкою, метою якої є керована зміненість шорсткості поверхні сенсора з збереженням працездатності сенсора

## Розділ 2.

### Воднева обробка

#### 2.1 Електроліз як метод насичення воднем

Плівка нанорозмірної товщині на склі насичається воднем завдяки електролізу. Позолочений мідний контакт притискається до золотої плівки. Площа бічної поверхні контакту значно меншою за площу самої плівки. Це дозволяє нам у розрахунках нехтувати боковою поверхнею контакту. Негативний полюс джерела струму з'єднано з золотою плівкою при електролізі. Позитивний полюс джерела струму підключено до графітового електрода. Ванна де відбувається електроліз заповнена 10% розчином сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) у воді. Під час електролізу протони переміщуються до поверхні золотої плівки. Графітовий електрод збирає іони  $\text{SO}_4^{2-}$ , які в реакцію з водою а зберігають вміст кислоти в розчині.

##### 2.1.1 Сенсор плазмонного резонансу

Сенсор плазмонного резонансу виготовляють запиленням металів на скляні квадратні пластини розміром  $20 \times 20$  мм. Перед запиленням, поверхні скляних пластинок були очищені від забруднень (які завжди присутні на поверхнях твердих тіл в кімнатних умовах зберігання). Після очищення скляні пластини завантажували в касети та одразу встановлювали в робочу камеру вакуумного універсального посту ВУП-5М. Для отримання плівок золота було використано метод прямого контактного нагріву у вольфрамовому човнику. Золота або срібна плівка мають низьку адгезію. Тому, для покращення адгезії золотої плівки на склі, з початку на скло наносили шар хрому завтовшки 5 нм, потім на цей шар хрому додавали плівку золота товщиною 50 нм. Нанесення шару хрому та шару золота

проводили при тиску залишкового газу в робочій камері  $10^{-3}$  Па та кімнатній температурі.

### 2.1.2 Імпульсна воднева обробка

По перше визначимо що означає воднева обробка? Під цим терміном ми будемо розглядати направлені зміни у об'єкту що відбуваються під дією водню.

У якості об'єкту розглядаємо золоту плівку товщиною 50 нм що з'єднується з скляною пластинкою завдяки тонкого прошарку хрому у 5 нм товщини. Досягти такої малої товщина шару хрому на склі досить складно. Великий обсяг експериментального дослідження таких тонких шарів показує що при виготовленні сенсора утворюється шар острівків з хрому. Потім на цей острівків шар напилено золото. тобто. Через це сенсори на межі скло-метал мають шар з великою кількістю дефектів у вигляді порожнин. Це слід врахувати при плануванні водневої обробки. Бо водень при проникненні в сенсор може призводити до розростання порожнин, які присутні після виготовлення плівки. Водень проникаючи до межі метал-скло призведе до погіршення працездатності сенсора.

Слід також зазначити що атоми водню, навіть при кімнатній температурі, добре проникають у метали і рухаються в них. У склі, навпаки, водень не розчиняється і мало рухомий. Тобто скло це середовище що слід розглядати як непереборний бар'єр для атомів водню малих енергій. Зразки сенсорів що досліджувались, після виготовлення не мали можливості контакту з середовищем що могло постачати водень. Отже початковий стан об'єкту що досліджуємо: золота плівка одна площина якої має багато пор і обмежена непроникним для водню бар'єром, водень у плівці відсутній.

У чому полягає направленість дії водневої обробки? Для збільшення шорсткості поверхні завдяки дії водню необхідно: у при поверхневому шарі

золота наситити точкові дефекти воднем; збільшити точкові дефекти до мікропор; наситити воднем утворені мікропори до тиску що перевищить механічну міцність золота; пори з воднем відкриваються у атмосферу і утворюють шар відповідної шорсткості.

Якщо стабілізувати силу струму електролізу то під час протікання електричного струму до поверхні плівки що секунди надходить постійна кількість іонів водню. Отже, поки діє електроліз, на поверхні плівки підтримується певна концентрацію водню. Концентрація водню на поверхні легко керується зміною сили струму. Під час електролізу, то водень завдяки дифузії проникає в товщину золотої плівки. Як показали попередні дослідження електролізу саме з такими сенсорами, не перервна дія електролізу може руйнувати сенсор[6]. Якщо обмежити час дії електролізу виникає можливість наситити конкретну товщину золотої плівки і одночасно зберегти працездатність сенсора. Ідея полягає в тому, щоб підтримувати на поверхні золотої плівки концентрацію водню певний час. Цей час будемо називати часом одного імпульсу. За цей час значна частина водню проникає тільки на певну товщину.

Потім поверхню плівки від'єднуємо від джерела струму. Дію електролізу припинено, але поверхня у розчині має контакт з середовищем що містить іони водню які здатні продовжити насичення плівки воднем. Для того щоб прибрати дію водню необхідно прибрати плівку з розчину та промити плівку дистильованою водою.

Також між імпульсами потрібен деякий час поки більша частина водню, що не захоплена дефектами у при поверхневому шарі плівки, буде дегазована. Це необхідно щоб запобігти накопиченню водню у порах на межі золото-скло, бо це накопичення може руйнувати сенсор. Отже вибір часу між імпульсами важливий для вдалої і ефективної дії водневої обробки.

Імпульсна воднева обробка сенсора це така обробка коли до поверхні сенсора додається потік іонів водню певної величини та цей потік обмежено часом. Це один імпульс дії водневої обробки. Потім на деякий час, час між

імпульсами, контакт поверхні з іонами водню відсутній. Потім поверхня сенсора отримує наступний імпульс дії водневої обробки. Кількість імпульсів водневої обробки вибираємо таку щоб досягти цілі, а саме, створити відповідну шорсткість поверхні сенсора. Час одного імпульсу визначає контрольовану товщину шару, що насичується воднем. Сила струму електролізу визначатиме концентрацію водню на поверхні плівки, що впливатиме на швидкість накопичення водню у дефектах поверхневого шару. Час між імпульсами водневої обробки також важливий параметр яким можливо керувати результатом водневої обробки. Тобто для проведення водневої обробки імпульсним методом необхідно знати: силу струму електролізу, час одного імпульсу електролізу; час між імпульсами струму.

## 2.2 Час одного імпульсу струму електролізу

Визначимо час одного імпульсу електролізу. Для цього розглянемо систему рівнянь Фіка. Виходячи з умов експерименту можна зупинитись на пошуку розподілу водню з глибиною від поверхні плівки.

За допомогою електролізу підтримується стала концентрація водню  $C(0,t)=C_0$ . А на межі метал-скло потік атомів водню дорівнює нулю  $\frac{\partial C(l,t)}{\partial t} = 0$ . Також вважатимемо, що у плівці до водневої обробки водень відсутній  $C(x,0)=0$ . Дані міркування дозволяють записати таку систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ C(0,t) = C_0 \\ \frac{\partial C(l,t)}{\partial x} = 0 \\ C(x,0) = 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

У (2.1) та надалі такі позначки:  $x$  – відстань від поверхні до точки де визначаємо концентрацію водню;  $D$  – коефіцієнт дифузії водню у плівці;  $l$  – товщина плівки.

Враховавши початкові і граничні умови отримаємо розв'язок:

$$C(x, t) = C_0 - \sum_{m=0}^{\infty} e^{-D\left(\frac{1+2m}{2l}\pi\right)^2 t} * C_0 \frac{4}{(1+2m)\pi} \sin\left(\left(\frac{1+2m}{2l}\pi\right)x\right) \quad (2.2)$$

Розв'язок можна переписати як:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = 1 - \sum_{m=0}^{+\infty} \frac{4}{(2m+1)\pi} e^{-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}} \sin\left(\frac{(2m+1)\pi x}{l}\right) \quad (2.3)$$

Цей розв'язок надано у залежності концентрації водню, з просуванням з поверхні плівку до скла, відносно концентрації водню на поверхні з часом після початку електролізу.

Для вибору часу одного імпульсу ми побудували розподіли водню для кожного коефіцієнта дифузії на кінець 1,2 та 3 секунди

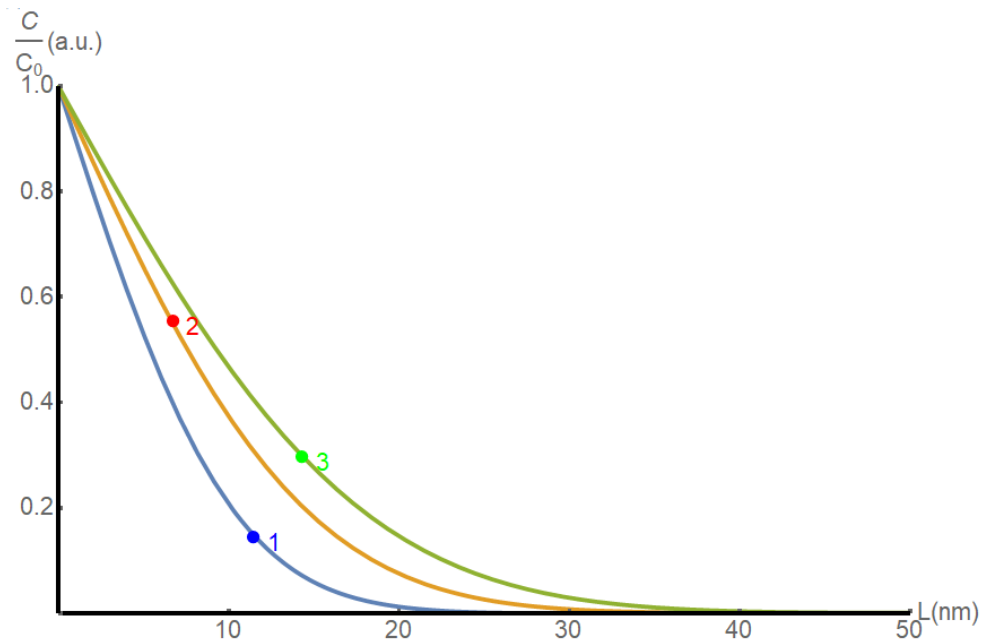


Рис. 2.1 Розподіл концентрації водню у плівці на кінець першої (синій колір), другої (оранжевий) та третій (зелений) секунди електролізу для меншого коефіцієнта дифузії.

Як видно з цього розподілу, з збільшенням часу імпульсу збільшується і товщина проникнення водню. Це дозволяє насичати більший шар поверхні плівки, що потенційно призведе до створення поверхонь з більшою шорсткістю.

### 2.3 Час між імпульсами струму електролізу

В результаті першого імпульсу, у перший момент часу встановиться відносна концентрація, яку ми побачимо на рис. 2.1 Ціль роботи є насичення поверхневого шару з метою накопичення водню у дефектах цього шару та запобігти такому накопиченню у порах на межі золото-скло. Щоб виключити накопичення у порах на межі золото-скло нам необхідно дочекатися виходу водню із золотої плівки, а потім повторити імпульс водневої обробки – імпульс струму електролізу. Для визначення часу що необхідно для виходу водню із золотої плівки, також можна скористатись рівняннями Фіка. Умови для потоку водню на межі метал-скло не змінюються. Процес рекомбінації атомів водню в молекулу на поверхні металу та конвекції молекул газу від поверхні металу відбувається дуже швидко (щодо дифузії). Це дозволяє нам припустити, що водень, коли досягає межі повітря-метал, одразу залишає золоту плівку. Ця умова означає, що концентрація водню на межі повітря-метал дорівнює нулю  $C(0,t)=0$ . Відповідно, система рівнянь для дегазації матиме такий вигляд:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ C(0,t) = 0 \\ \frac{\partial C(l,t)}{\partial x} = 0 \\ C(x,0) = C_{\text{ел}}(x, 2) \end{cases} \quad (2.4)$$

Початкова концентрація визначається з розподілу, що склався на кінець відповідної секунди що обрано для одного імпульсу електролізу. Ця система рівнянь дає рішення:

$$C(x,t) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-D\left(\frac{1+2m}{2l}\pi\right)^2 t} * \sin\left(\left(\frac{1+2m}{2l}\pi\right)x\right) * \frac{2}{l} \int_0^l C_{el}(x,0) \sin\left(\left(\frac{1+2m}{2l}\pi\right)x\right) dx \quad (2.5)$$

Виходячи з цього виразу було розраховано концентрацію через 1,2,4,6,8,10,20,30,60,120,180,240,300 секунд обох значень коефіцієнта дифузії, далі наведені графіки для меншого із цих значень (рис. 2.2 – 2.4).

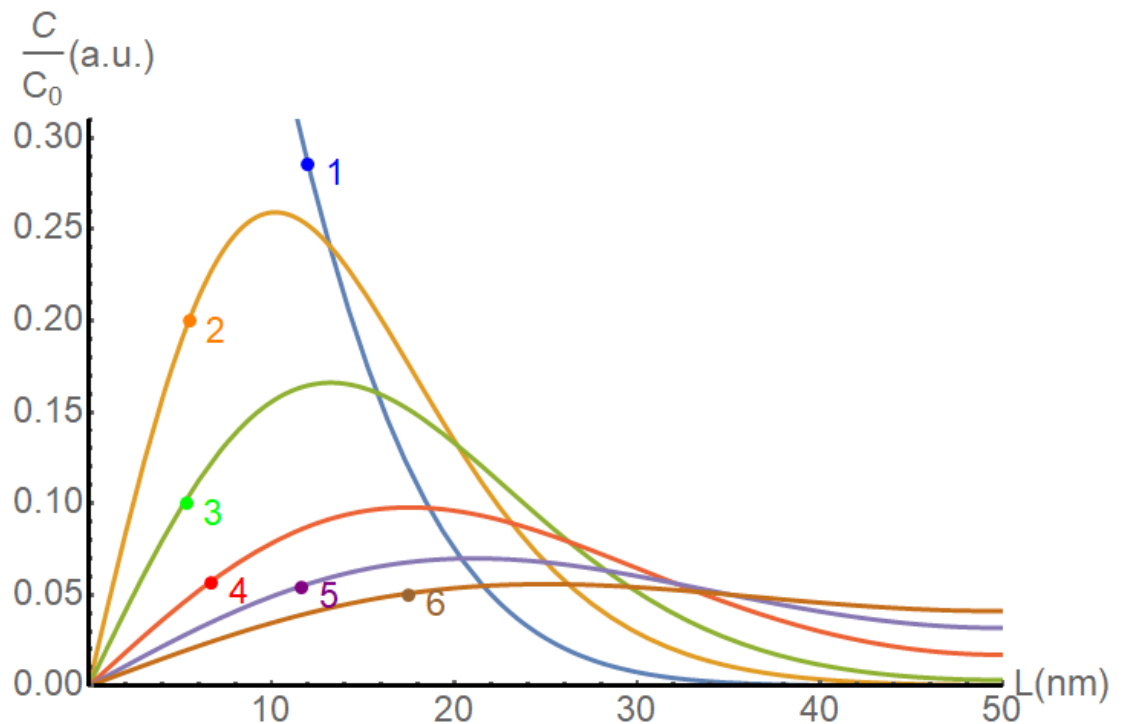


Рис. 2.2. Розподіл концентрації водню у плівці після першого імпульсу електролізу: 1 – стартовий розподіл, 2 – через 1 секунду, 3 – через 2 секунди, 4 – через 4 секунди, 5 – через 6 секунд, 6 – через 8 секунд.

Як видно з рис. 2.2 і рис. 2.3 вже після 8 секунд дегазації, максимальна концентрація водню в плівці стає менше 5% від концентрації, що підтримували на межі повітря-метал під час електролізу. При цьому водень

поступово розповсюджується по всій плівці. І вже за хвилину концентрація водню в металі стає незначною (менше 1%). Також концентрація водню на границі плівка-скло ніколи не перевищує 5%. Це дозволяє стверджувати, що водень не накопичується на цій межі в обсягах, необхідних для відшарування плівки від скла навіть якщо ми повторимо не одноразово імпульс водневої обробки [6].

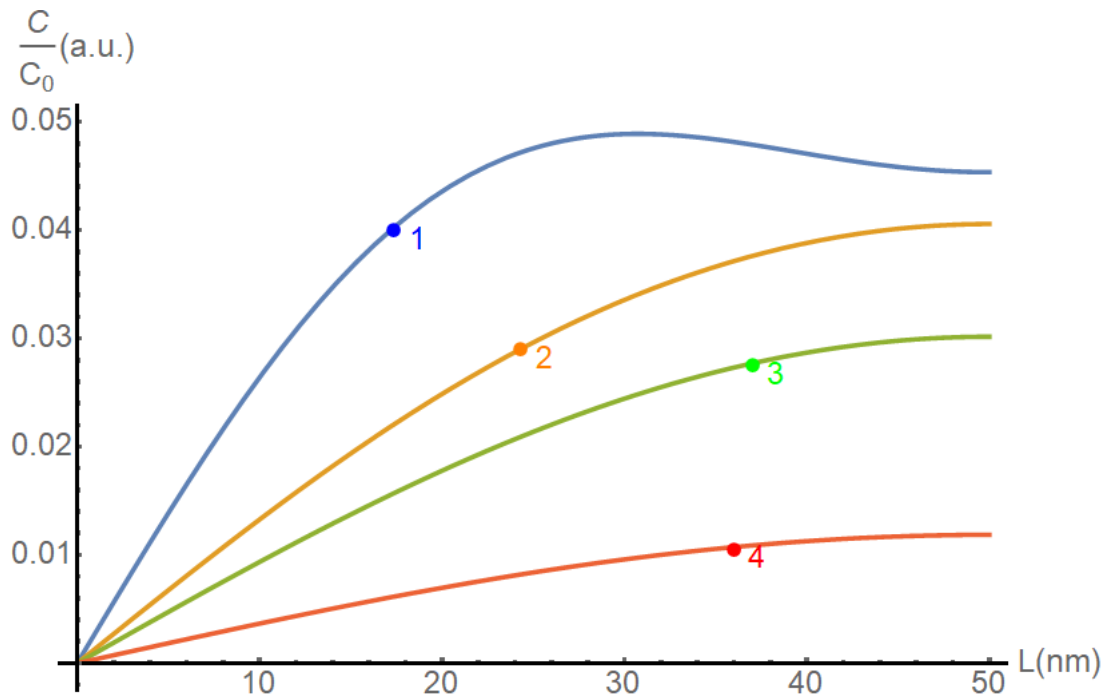


Рис. 2.3. Розподіл концентрації водню у плівці після першого імпульсу електролізу: 1 – через 10 секунд, 2 – через 20 секунд, 3 – через 30 секунд, 4 – через 60 секунд.

З рисунку 2.3 видно що через одну хвилину після першого імпульсу електролізу у зразку на межі метал скло присутній водень відносна концентрація якого становить близько 1%. Якщо почнеться наступний імпульс струму електролізу, почнеться наступний цикл насичення плівки воднем. Після закінчення другого циклу насичення воднем, знов почнеться дегазація, але на при кінці другої хвилини між імпульсами струму електролізу водню в зразку залишиться більше ніж після першого циклу. За кожним циклом насичення-дегазація водень накопичується у плівці не тільки у молекулах в дефектах але й у вигляді атомів у кристалічній решітці. Поки

водень залишається в решітці він рухається і продовжує потрапляти в пастки. Отже цей процес активно продовжується більший час ніж час дії електролізу.

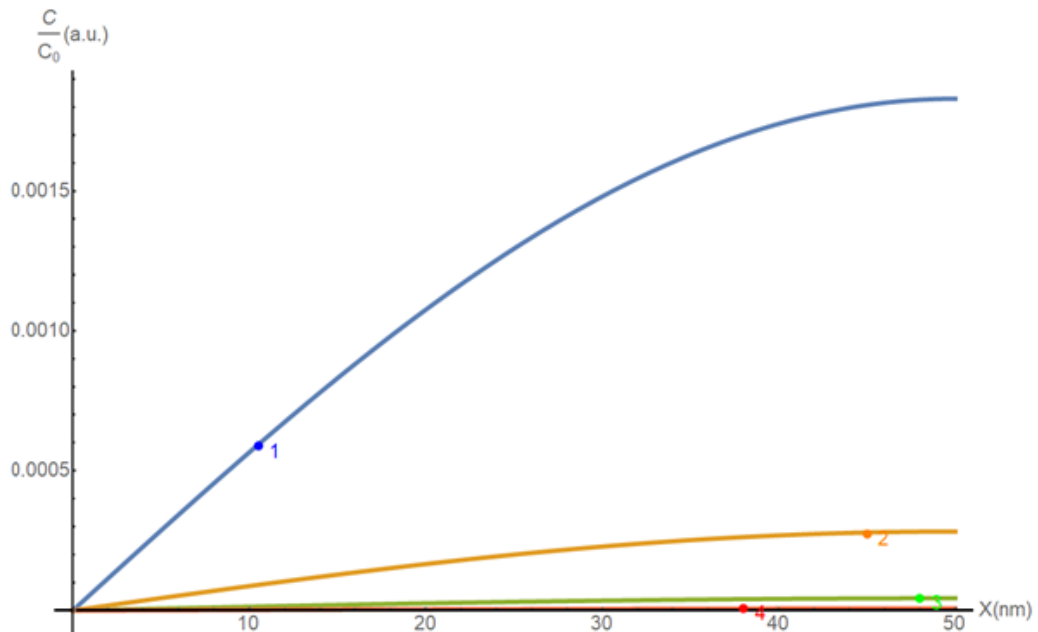


Рис. 2.4 Розподіл концентрації водню у плівці після першого імпульсу електролізу: 1 – через 2 хвилини, 2 – через 3 хвилини, 3 – через 4 хвилини, 4 – через 5 хвилин.

З рисунку 2.4 видно що через 2 хвилини після першого імпульсу електролізу у зразку на межі метал скло присутній водень відносна концентрація якого становить близько 0,2%. Якщо почнеться наступний імпульс струму електролізу, почнеться наступний цикл насичення плівки воднем, але водень у зразку вже міститься. За кожним циклом насичення-дегазація водень накопичується у плівці не тільки у молекулах в дефектах але й у вигляді атомів у кристалічній решітці. З рисунків 2.2 – 2.4 видно що збільшення інтервалу часу між імпульсами струму електролізу зменшує залишки водню після дегазації. Але за кожним циклом насичення-дегазація водень накопичується у зразку що в кінцевому рахунку вплине на водневу

обробку, на кількість імпульсів струму електролізу що потрібно буде надати для досягнення результату – зміни шорсткості поверхні.

### Розділ 3.

#### Результати водневої обробки

3.1 Дослідження впливу інтервалу часу між імпульсами струму електролізу на поверхневий шар сенсора ППР

Електроліз проводили у 10% розчині сірчаної кислоти при кімнатній температурі. Сила струму електролізу була 5 мкА. З попередніх робіт відомо що саме такий струм найсильніше впливав на оптичні властивості золотої плівки [6-9]. Відбувались найбільш суттєві зміни у спектрі ППР. При такому струмі електролізу з інтервалами часу між імпульсами у 30 хвилин після 20 імпульсів спостерігались зміни шорсткості поверхневого шару сенсора ППР. Час імпульсу струму становив 2с [9]. Було вирішено дослідити у цій роботі вплив інтервалу часу між імпульсами струму електролізу на результат водневої обробки. Отже у цих дослідженнях: сила струму електролізу була 5 мкА; час одного імпульсу становив 2 с; інтервалу часу між імпульсами струму електролізу були – 1 хвилина, 2 хвилини, 3 хвилини, 4 хвилини і 5 хвилин.

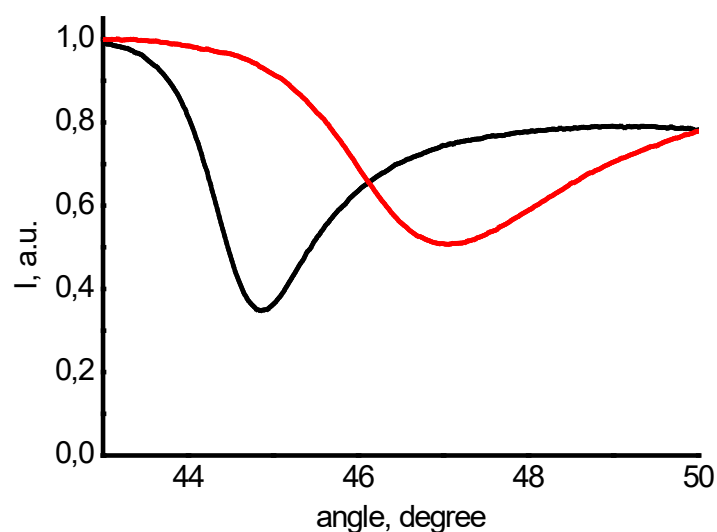


Рис. 3.1 Вплив на зразок сенсора ППР 15 імпульсів струму електролізу водневої обробки з інтервалом часу між імпульсами 1 хвилина.

Нагадаємо що не можливо прослідити зміни що викликає воднева обробка на одному зразку, бо при водневій обробці відбуваються незворотні зміни. Тому для досліджень інтервалу часу між імпульсами ми вимушені досліджувати на новому зразку. Кожен сенсор ППР після виготовлення має свої індивідуальні якості, тому для спостереження впливу обробки з початку отримували та зберігали криву ППР до водневої обробки. На кожному рисунку 3.1 – 3.4 маємо дві криві – чорна це крива ППР від сенсора до водневої обробки, а червона відповідає кривій ППР від сенсора що отримав 15 імпульсів струму електролізу.

Розглянемо зміни у спектрі ППР після водневої обробки з інтервалом часу між імпульсами 1 хвилина (рис. 3.1). Слід зауважити що початкова (до водневої обробки) шорсткість поверхні цього зразка була досить значною бо мінімум інтенсивності відбитого світла становив приблизно 0,23 у.о. (умовних одиниці, які дорівнюють відношенню абсолютного значення інтенсивності відбитого світла до абсолютного значення інтенсивності світла що падає на золоту плівку). Мінімум інтенсивності відбитого світла спостерігавсь при куті падіння світла на плівку у  $44,6^\circ$  (кут плазмонного резонансу). Після водневої обробки вся крива ППР що отримана від цього зразка змісилась праворуч, тобто кут плазмонного резонансу зріс і становив  $47,4^\circ$ . Мінімум інтенсивності відбитого світла також збільшився і становив 0,51 у.о.. На око видно що після водневої обробки півширина кривої ППР зросла. Такі зміни у спектрі ППР свідчать про зміни перш за все у поверхневому шарі сенсора. А саме, це свідчить про збільшення шорсткості поверхні сенсора.

Результати водневої обробки при інтервалі часу між імпульсами 2 хвилини демонструє рис. 3.2. Розглянемо зміни у спектрі ППР зразка у цьому випадку.

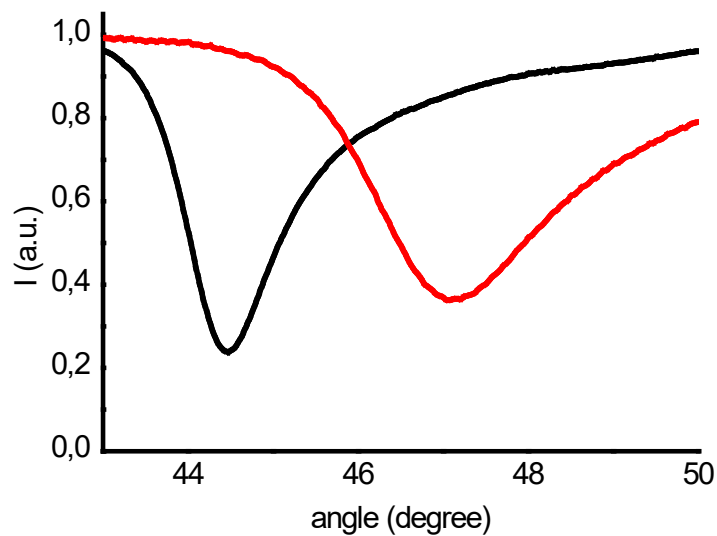


Рис. 3.2 Вплив на зразок сенсора ППР 15 імпульсів струму електролізу водневої обробки з інтервалом часу між імпульсами 2 хвилини.

Слід зауважити що початкова (до водневої обробки) шорсткість поверхні цього зразка також була досить значною бо мінімум інтенсивності відбитого світла становив приблизно 0,24 у.о.. Мінімум інтенсивності відбитого світла спостерігавсь при куті падіння світла на плівку у  $44,47^\circ$ . Після водневої обробки вся крива ППР що отримана від цього зразка змісилась праворуч, тобто кут плазмонного резонансу зріс і становив  $47,24^\circ$ . Мінімум інтенсивності відбитого світла також збільшився і становив 0,37 у.о.. На око видно що після водневої обробки півширина кривої ППР зросла, але вже менше ніж для обробки з інтервалом часу між імпульсами у 1 хвилину. Такі зміни у спектрі ППР свідчать про зміни перш за все у поверхневому шарі сенсора. Отже і в цьому випадку ми збільшили шорсткість поверхні сенсора.

Результати водневої обробки при інтервалі часу між імпульсами у 3 хвилини демонструє рис. 3.3. Розглянемо зміни у спектрі ППР зразка у цьому випадку.

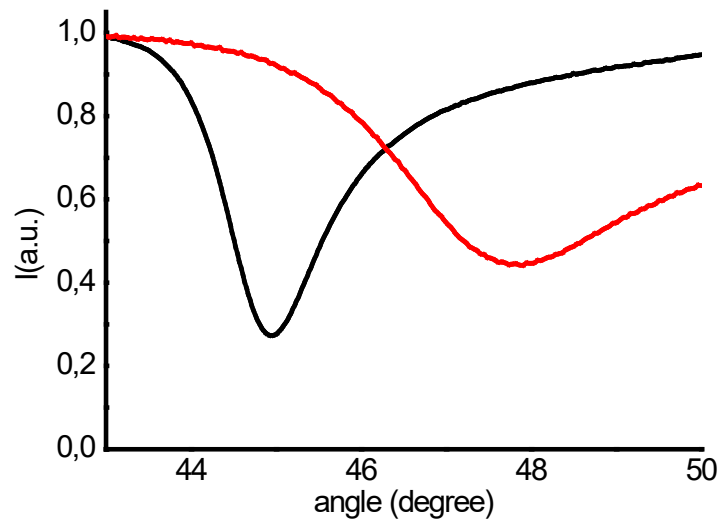
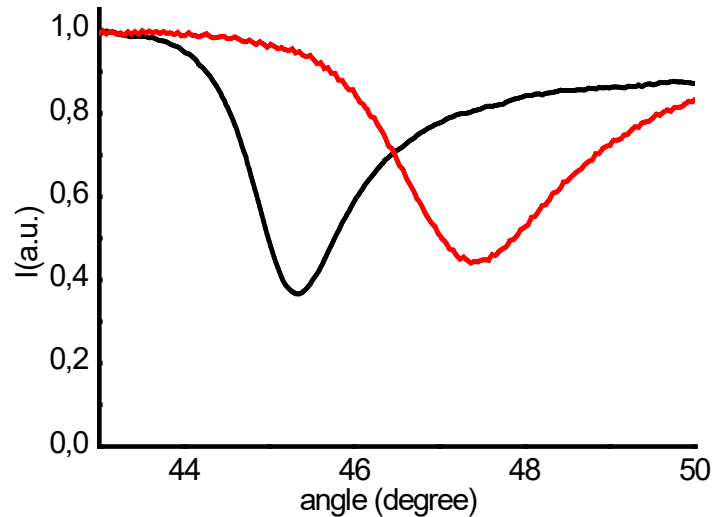


Рис. 3.3 Вплив на зразок сенсора ППР 15 імпульсів струму електролізу водневої обробки з інтервалом часу між імпульсами 3 хвилини.

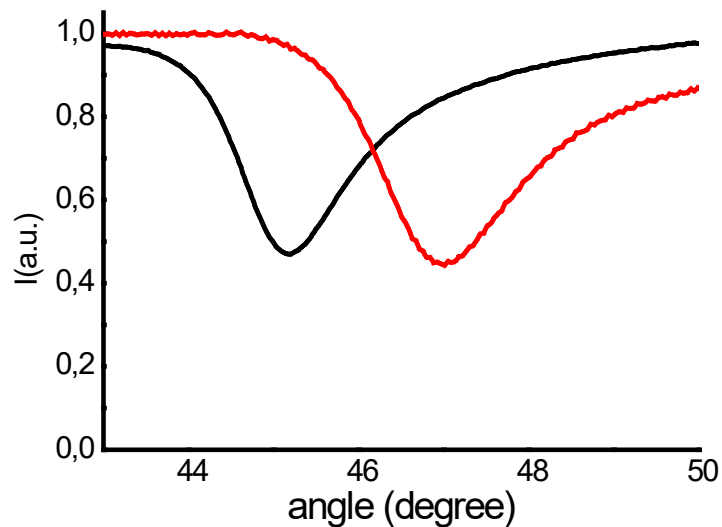
Слід зауважити що початкова (до водневої обробки) шорсткість поверхні цього зразка також була досить значною бо мінімум інтенсивності відбитого світла становив приблизно 0,27 у.о.. Мінімум інтенсивності відбитого світла спостерігавсь при куті падіння світла на плівку у  $44,9^\circ$ . Після водневої обробки вся крива ППР що отримана від цього зразка змісилась праворуч, тобто кут плазмонного резонансу зріс і становив  $47,76^\circ$ . Мінімум інтенсивності відбитого світла також збільшився і становив 0,44 у.о.. На око видно що після водневої обробки півширина кривої ППР значно зросла, як і для обробки з інтервалом часу між імпульсами у 1 хвилину. Такі зміни у спектрі ППР свідчать про зміни перш за все у поверхневому шарі сенсора. Отже і в цьому випадку ми збільшили шорсткість поверхні сенсора.

Плазмон-6 це двоканальний спектрометр плазмонного резонансу. Тобто пристрій надає при кожному вимірюванні дві криві ППР для двох різних ділянок поверхні золотої плівки. У вже описаних експериментах результати досліджень мали від кожної з ділянок поверхні криві ППР що майже не відрізнялись. Коли провели водневу обробку з інтервалом часу між

імпульсами струму електролізу у 4 хвилини ми отримали суттєво різні зміни у спектрі ППР від різних ділянок поверхні плівки.



A)



B)

Рис. 3.4 Вплив на зразок сенсора ППР 15 імпульсів струму електролізу водневої обробки з інтервалом часу між імпульсами 4 хвилини. А) Перша ділянка поверхні золотої плівки. В) Друга ділянка поверхні золотої плівки.

Результати водневої обробки при інтервалі часу між імпульсами у 4 хвилини демонструє рис. 3.4. Розглянемо зміни у спектрі ППР для першої ділянки поверхні зразка (рис. 3.4 А). Слід зауважити що знов початкова (до

водневої обробки) шорсткість поверхні цього зразка також була досить значною бо мінімум інтенсивності відбитого світла становив приблизно 0,36 у.о.. Мінімум інтенсивності відбитого світла спостерігавсь при куті падіння світла на плівку у  $45,33^\circ$ . Після водневої обробки вся крива ППР що отримана від цього зразка змісилась праворуч, тобто кут плазмонного резонансу зріс і становив  $47,43^\circ$ . Мінімум інтенсивності відбитого світла також збільшився і становив 0,44 у.о.. На око видно що після водневої обробки півширина кривої ППР мало зросла. Такі зміни у спектрі ППР свідчать про зміни перш за все у поверхневому шарі сенсора. Отже на цій ділянці зразка було збільшено шорсткість поверхні сенсора.

Розглянемо зміни у спектрі ППР для другої ділянки поверхні зразка (рис. 3.4 В). Слід зауважити що знов початкова (до водневої обробки) шорсткість поверхні цієї ділянки зразка також була досить значною бо мінімум інтенсивності відбитого світла становив приблизно 0,47 у.о.. Мінімум інтенсивності відбитого світла спостерігавсь при куті падіння світла на плівку у  $45,2^\circ$ . Після водневої обробки вся крива ППР що отримана від цього зразка змісилась праворуч, тобто кут плазмонного резонансу зріс і становив  $47,07^\circ$ . Мінімум інтенсивності відбитого світла, на відміну від усіх попередньо розглянутих змін у спектрах ППР, зменшився і становив 0,45 у.о.. Такі зміни у спектрі ППР свідчать про такі зміни у поверхневому шарі сенсора які не вказують на збільшення шорсткості. Такі незначні зміни інтенсивності відбитого світла можливо пояснити збільшенням товщини плівки. Отже на цій ділянці зразка було збільшено товщину плівки завдяки збільшенню товщини при поверхневого шару сенсора. Шорсткість поверхні зразка не змінилась.

Дослідження на декілька зразків дії імпульсної водневої обробки з інтервалом часу між імпульсами у 5 хвилин показав зміни у спектрі ППР подібні тим що спостерігались на другій ділянці зразка (рис. 3.4 В) що було оброблено 15 імпульсами струму електролізу з інтервалами часу у 4 хвилини. Отже якщо метою обробки є зміна шорсткості поверхні, 15 імпульсів струму

з інтервалами часу у 4 чи 5 хвилин не достатньо для збільшення шорсткості поверхні. У такому випадку необхідно збільшити кількість імпульсів струмів електролізу.

### 3.2 Обговорення результатів експериментальних досліджень.

Обговорення результатів експериментальних досліджень виконаємо спираючись на результати теоретичного моделювання впливу водню на золоту плівку на склі [8]. В цій роботі розглянуто різні варіанти до яких може призвести воднева обробка плівки саме з такими геометричними характеристиками. В роботі окремо модельовано захоплення дефектами водню з утворенням порожнин. Показано, що чим більше утворилось порожнин, тим більше зростає кут плазмонного резонансу. Також показано що при утворенні порожнин з воднем, у резонансі трошки збільшується інтенсивності відбитого світла. Півширина кривої не змінюється у випадку порожнин з воднем в середині плівки.

Окремо модельовано резонансні криві з різною шорсткістю поверхні. Показано що збільшення шорсткості поверхні змінює вигляд резонансної кривої. Крива плазмонного резонансу зсувається к більшій кути, інтенсивності відбитого світла у резонансі значно зменшується, півширина кривої збільшується. У роботі [8] також проведено моделювання коли утворюються порожнини з воднем і змінюється шорсткість поверхні плівки. У такій комбінації змін у плівці зсув кривої ППР у більшій кути складається з внеску кожної складової, півширина кривої збільшується, інтенсивності відбитого світла у резонансі зменшується.

Виконаємо послідовно аналіз експериментальних результатів змін спектру ППР що викликано водневою обробкою. Воднева обробка що досліджується проведена однаково у таких параметрах: сила струму електролізу становила 5 мкА; час одного імпульсу струму електролізу був

2 с; кількість імпульсів струму електролізу дорівнювала 15. Під час кожного імпульсу електролізу відбувалось насичення зразків воднем. Способи водневої обробки відрізнялись часом між імпульсами струму електролізу (1 хвилина, 2 хвилини, 3 хвилини, 4 хвилини, 5 хвилин). В цей період часу відбувалась дегазація зразків.

У першому випадку обробки (час між імпульсами струму електролізу становив 1 хвилина) кут плазмонного резонансу зріс на  $2,44^\circ$ , інтенсивність відбитого у резонансі світла зменшилась на 0,28 у.о.; у другому випадку обробки (2 хвилини) кут плазмонного резонансу зріс на  $2,63^\circ$ , інтенсивність відбитого у резонансі світла зменшилась на 0,13 у.о.; у третьому випадку (3 хвилини) кут плазмонного резонансу зріс на  $2,86^\circ$ , інтенсивність відбитого у резонансі світла зменшилась на 0,17 у.о.; у четвертому випадку (4 хвилини) маємо різні результати від різних ділянок поверхні плівки. Так від першої ділянки поверхні кут плазмонного резонансу зріс на  $2,1^\circ$ , інтенсивність відбитого у резонансі світла зменшилась на 0,08 у.о.. Від другої ділянки поверхні кут плазмонного резонансу зріс на  $1,87^\circ$ , інтенсивність відбитого у резонансі світла на відміну від вже наведених збільшилась на 0,02 у.о.. Цей останній результат вказує на те, що коли час між імпульсами струму електролізу становив 4 хвилини на другій ділянці поверхні відбулось тільки накопичення водню у порожнинах, ці порожнини не відкрились і не відбулось зміни шорсткості цієї ділянки поверхні. На першій ділянці поверхні одна частина порожнин наповнених воднем відкрилась і шорсткість поверхні зросла, друга частина порожнин наповнених воднем не відкрилась і шорсткість поверхні не зросла.

Порівняння кількісних результатів змін у спектрі ППР спираючись на теоретичне моделювання [8] для водневих обробок (1 – 3 хвилин) наводить на такі висновки: У першому випадку обробки (час між імпульсами струму електролізу становив 1 хвилина) за 15 імпульсів струму електролізу не залишається порожнин з воднем що не відкрились, маємо справу тільки з збільшенням шорсткості поверхні. У другому випадку обробки (2 хвилини)

за 15 імпульсів струму електролізу залишилась частина порожнин з воднем що не відкрились, частина порожнин відкрились що збільшило шорсткість поверхні. У третьому випадку обробки (3 хвилини) за 15 імпульсів струму електролізу частина порожнин що залишилась з воднем збільшилась, частина порожнин що відкрились зменшилась.

## ВИСНОВКИ

Експериментальні дослідження імпульсної водневої обробки з такими параметрами: сила струму електролізу 5 мкА; 15 імпульсів струму електролізу; часом одного імпульсу струму електролізу 2 с; інтервалами часу між імпульсами струму електролізу у 1, 2, 3, 4 та 5 хвилин дозволили встановити:

- 1) Імпульсна обробка з інтервалом у 4 хвилин, не змінює остаточно поверхню. Водень частково відкриває пори або залишається в них.
- 2) Імпульсна обробка з інтервалом у 1 хвилину остаточно формує наноструктуру.

## Використана література

1. V.Z. Lozovski, I.S. Petrik, N.P. Rybalchenko, A.G. Vasiljev, T.A. Vasyliiev. Inhibition of Staphylococcus Bacteria by Journal of Nano- and Electronic Physics, Vol. 15 No 5, 05016(5pp) (2023)
2. I.S. Petrik, A.M. Eremenko, A.I. Marynin, V.M. Pasichnyi. Obtaining of Silver Nanoparticle sin the Presence of Quercetin and Rutin Flavonoids Theoretical and Experimental Chemistry, 2023, 59(2), pages 143–149
3. A.M. Eremenko, I.S. Petrik, A.V. Rudenko. Targeted Requirements for Biomedical Nanomaterials Based on Dispersed Oxides and Textiles Modified with Metal NPS, ISSN 2079-1704, Хімія, фізика та технологія поверхні, 2023, Т, 14, No 3. С. 300-309
4. V.Z. Lozovski, V.S. Lysenko, N.M. Rusinchuk, Adv. Nat.Sci.: Nanosci. Nanotechnol, 11, 015014 (2020).
5. Опис до патенту CN101787458А, Preparation Method of Nano-porous Gold, 2010.
6. A.G. Vasiljev, T.A. Vasyliiev, T.P. Doroshenko. Plasmon Resonance Changes in Thin Gold Film by Hydrogen Treatment, Proceedings of the 2020 IEEE 10th International Conference on "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2020, 2020, 9309719
7. A.G. Vasiljev, T.A. Vasyliiev, T.P. Doroshenko. Hydrogen Treatment of Plasmon Resonance Sensor, JNEP, vol. 12 (6), pp. 06011-1 - 06011-6, (2020).
8. A.G. Vasiljev, T.A. Vasyliiev, R.O. Zhelezniak, T.P. Doroshenko. Hydrogen Treatment of SPR Film Sensors: Experiments and Theoretical Modeling, Journal of nano and electron physics, Vol. 13 No 6, 06008(5pp) (2021)
9. A.G. Vasiljev, T.A. Vasyliiev, R.O. Zhelezniak, et al., Hydrogen Treatment of Surface Layer of a Gold Film on Glass, J. Nano- Electron. Phys. 15 No 2, 02013 (2023)
10. C.J. Strithels. Gases and Metals, John Wiley (NewYork) and Chapman and Хан· (London), 1937.
11. D.P. Smith. Hydrogen in Metals, University of Chicago Press, 1948.
12. O.Z. Rylski. Dept. Of Mines and Technical Surveys, Mines Branch Ottawa, Canada, PM. 203 (CAN).

13. P. Cotterill, The Hydrogen Embrittlement Of Metals, Progress in Materials Science, Volume 9, Issue 4, 1961, Pages 205-301,ISSN 0079-6425,

14. Maier, Stefan. (2007). Plasmonics: Fundamentals and Applications. 10.1007/0-387-37825-1.

15. В.В. Кривицький. Вплив Водневої Обробки На Поверхневий Шар Золотої Плівки: Випускна Кваліфікаційна Робота Бакалавра : 104 Фізика та астрономія / Кривицький Віктор Віталійович. - Київ, 2022. - 24 с.