

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСАШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри теоретичних основ високих технологій

проф. Лозовський Валерій Зіновійович

Протокол №____засідання кафедри

від “_____” _____2022 р.

ВПЛИВ ВОДНЕВОЇ ОБРОБКИ НА ВЕРХНІЙ ШАР ЗОЛОТОЇ ПЛІВКИ

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 104 «Фізика та астрономія»
ОП «Фізика нанорозмірних та низьковимірних систем»
Кривицького Віктора Віталійовича

Науковий керівник:
доцент кафедри теоретичних
основ високих технологій
к.ф.-м.н. **Васильєв Анатолій Георгійович**

Оцінка захисту роботи

Київ – 2022 р

АНОТАЦІЯ

Кривицький В.В. Вплив водневої обробки на поверхневий шар золотої плівки

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 104 Фізика та астрономія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут високих технологій, кафедра Теоретичних основ високих технологій. – Київ – 2022.

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

У роботі експериментально досліджено імпульсну дію водню на поверхневий шар золотої плівки на склі. Надано результати дії п'яти, десяти, п'ятнадцяти та двадцяти імпульсів електролізного струму тривалістю 2 с. з інтервалами часу між імпульсами у півгодини. Зміни у фізичних властивостей поверхневого шару золотої плівки на склі реєстрували завдяки змінам у спектрі поверхневого плазмонного резонансу. Зміни у фізичних властивостях поверхневого шару золотої плівки на склі поступово зростають зі збільшенням кількості імпульсів струму електролізу. Отже водневу обробку можливо застосувати як керовану технологію зміни фізичних властивостей поверхневого шару золотої плівки на склі.

Ключові слова: водень, електроліз, обробка воднем, водневе окрихлення, золота плівка на склі, поверхневий плазмонний резонанс.

АННОТАЦИЯ

Кривицкий В.В. Воздействие водородной обработки на поверхностный слой золотой пленки

Квалификационная работа бакалавра по направлению подготовки 104 Физика и астрономия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Институт высоких технологий, кафедра Теоретических основ высоких технологий. – Киев – 2022.

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доц. Васильев А.Г. научный сотрудник

В работе экспериментально исследовано импульсное действие водорода на поверхностный слой золотой пленки на стекле. Представлены результаты действия пяти, десяти, пятнадцати и двадцати импульсов электролизного тока продолжительностью 2 с. с интервалами времени между импульсами в полчаса. Изменения в физических свойствах поверхностного слоя золотой пленки на стекле регистрировали благодаря изменениям в спектре поверхностного плазмонного резонанса. Изменения в физических свойствах поверхностного слоя золотой пленки на стеклах постепенно возрастают с увеличением количества импульсов тока электролиза. Так водородную обработку можно применить как управляемую технологию изменения физических свойств поверхностного слоя золотой пленки на стекле.

Ключевые слова: водород, электролиз, обработка водородом, водородное охрупчивание, золотая пленка на стекле, поверхностный плазменный резонанс.

SUMMARY

Kryvytskyi V.V. Hydrogen treatment of the surface layer of gold film

Qualification work of the bachelor in the direction of preparation 104 Physics and astronomy. – Taras Shevchenko Kyiv National University, Institute of High Technologies, Department of Theoretical Foundations of High Technologies. – Kyiv – 2021.

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

The impulse action of hydrogen on the surface layer of a gold film on glass is experimentally investigated. The results of the action of five, ten, fifteen, and twenty pulses of electrolytic current lasting 2 s. with time intervals between pulses of half an hour are given. Changes in the physical properties of the surface layer of the gold film on the glass were recorded due to changes in the spectrum of surface plasmon resonance. Changes in the physical properties of the surface layer of the gold film on the glass gradually increase with an increasing number of pulses of the electrolysis current. Therefore, hydrogen treatment can be used as a controlled technology to change the physical properties of the surface layer of the gold film on the glass.

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

Зміст

Вступ	6
2. Сенсор поверхневого плазмонного резонансу та його воднева обробка	7
2.1 Насичення твердого тіла воднем.....	7
2.2 Сенсор поверхневого плазмонного резонансу.....	8
2.3 Перспективи застосування сенсора з обробленою воднем поверхні.....	9
3. Дослідження імпульсної водневої обробки ППР сенсора.....	11
3.1 Пошук часу одного імпульсу струму електролізу.....	11
3.2 Воднева обробка сенсора ППР імпульсним методом	14
3.3 Зміни у спектрі ППР, що викликані імпульсною водневою обробкою	15
4.Обговорення результатів	19
5.ВИСНОВКИ.....	23

Вступ

Не можливо уявити сучасний світ без нанотехнологій. Наночастинки та наноструктуровані поверхні використовують у багатьох областях, серед яких біологія та медицина. Так вже неодноразово доведено терапевтичну дію наночастинок на ракові клітини, покращення роботи імунної системи та багато інших позитивних впливів на живі організми [1,2]. У багатьох випадках у основі позитивних дій наночастинок лежать фізичними явища. Наприклад, руйнування чи блокування наночастинками біооб'єктів (вірусів чи бактерій) пояснюється електромагнітною взаємодією [3, 4]. Отже пошуки технологій створення наночастинок чи наноструктурованих поверхонь є важливою задачею сучасності.

Застосування водневої обробки металевих поверхонь може бути корисним у розвитку нанотехнологій, а саме, завдяки відомому явищу «hydrogen embrittlement» що викликає водень[5], у створенні наноструктурованої поверхні металу. Тобто, вже давно відоме явище що викликає водневе руйнування металевих виробів може бути корисним.

Вимірювання, засновані на поверхневому плазмонному резонансі (ППР), є надчутливими. Нині дослідники широко використовують ППР-сенсори в різних галузях хімії, біології та медицини. Природно, це спонукає до постійного дослідження з метою вдосконалення датчиків ППР [1-4]. Основною частиною датчика ППР є металева плівка товщиною не більше 100-150 нм. Тонка металева плівка виконує роль датчика [5]. Вивчення впливу водню на тонку плівку, що міститься на поверхні скла, має науковий і практичний інтерес.

2. Сенсор поверхневого плазмонного резонансу та його воднева обробка

2.1 Насичення твердого тіла воднем

Водень має унікальні фізичні властивості. Це перший елемент періодичної системи, та найменший за розміром. Розмір атома водню дозволяє «поселити» його в міжатомному просторі кристалічної решітки багатьох матеріалів. Розчиняючись у матеріалах, він коли втрачає один електрон обертається в дуже рухливу протонну частинку в кристалі. Водень здатний переходити в метал під час плавлення, лиття і різні хімічні, електрохімічні, газорозрядні і ядерні процеси. Численні дослідження присвячені насиченню матеріалів воднем.

Водень, завдяки насиченню матеріалів, може пошкодити їх. Наприклад, насичення воднем може призвести до зниження у властивостях пластичності (крихкість водню), утворення порожнин, тріщин та інших конструктивних недоліків, які сприяють швидкому руйнуванню конструкції елементів, що контактують з воднем [5]. В інших випадках проникнення водню в матеріал призводить до перетворень, які змінюють властивості матеріалу в бажаний напрямок. Тобто водень можливо використовувати для обробки матеріалів. Обробка матеріалів воднем дозволяє створюють унікальні фізичні властивості матеріалів [2-4].

Водень у вільному стані майже відсутній у природі, але його легко отримати при контакті металевої поверхні зі сполукою що вмістить водень. Контакт поверхні металу з водою є благодатним середовищем для поступового розчинення водню в металі. Вода містить $6 \cdot 10^{13}$ протонів в одному кубічному сантиметрі при кімнатній температурі. У кислому розчині кількість іонів H^+ на кубічний сантиметр більша за зазначену. Отже матеріали потрапляють під вплив водню у багатьох випадках незалежно від того корисно чи не корисно це для них.

Матеріал можливо насичувати воднем різними способами. Для цього його можливо розташувати у водневій «атмосфері», тобто у газовому середовищі. У цьому випадку важливо виконати чимало умов для активного насичення. А саме: водень що оточує матеріал повинен бути чистим, тобто не мати домішок інших газів; підвищити температуру матеріалу. Це ускладнює обладнання що використовується у водневій обробці. Не менш складним є обладнання при водневій обробці матеріалів у іонізованому газовому водневому середовищі. Найбільш простим та дешевим способом водневої обробки металів є використання електролізу. У такому випадку метал є катодом у розчині що містять виключно позитивні H^+ . Саме такий спосіб застосовано у роботі.

2.2 Сенсор поверхневого плазмонного резонансу

Поверхневий плазмон - це поверхнева електромагнітна хвиля, яка виникає на межі середовищ з високою провідністю (метали, напівпровідники) та діелектриками (повітря або водні розчини). Поверхневі плаزمони - це коливання щільності носіїв вільного заряду в приповерхневому шарі провідника або напівпровідника, які виникають під дією електромагнітного випромінювання. Збудження щільності заряду створюють коливання електромагнітного поля значної амплітуди. Коливання електромагнітного поля локалізуються біля кордону і швидко слабшають з обох сторін. Сенсор поверхневого плазмонного резонансу зазвичай містить обов'язковий елемент - тонку плівку золота на поверхні діелектрика. Сенсор поверхневого плазмонного резонансу що досліджується це золота плівка на склі [5].

При виготовленні сенсора на скло осаджується метал. Металева плівка має чимало дефектів в середині самої золотої плівки. На межі золото-скло цих дефектів значно більше. Відомо, що дефекти є хорошими водневими пастками [7-9]. У цих дефектах водень утворює молекули і поступово

накопичується. Тиск молекул поступово зростає і це призводить до розростання дефектів та утворення пор. У роботі показано що при водневій обробці сенсора 30 с дії електролізу було достатньо для його руйнування [7]. Тобто 30 с часу достатньо для дифузії водню до межі золото-скло і насиченню саме цих дефектів та відриву частин золотої плівки від скла.

Після процесу електролізу концентрація водню на поверхні плівки зменшиться до нуля. Почнеться процес дифузії водню в протилежному напрямку. Атоми водню в міжвузлях кристалічної решітки покинуть зразок за кілька хвилин. Атоми, які перебували у вакансіях у вузлах кристалічної решітки, вийдуть з плівки в 10-100 разів довше. Тобто через кілька годин наявністю водню в цих дефектах слід знехтувати. Водень у порах утворив молекули. Для дегазації молекулярного водню необхідна хемосорбція. При кімнатній температурі хемосорбція майже неможлива. Тобто водень в порах буде зберігатися нескінченно довго.

2.3 Перспективи застосування сенсора з обробленою воднем поверхні

Сенсор ППР є водночас елементом на поверхні якого збуджуються поверхневі хвилі – плаزمони. У середовищі наближеному до поверхні сенсора виникає високо градієнтне електромагнітне поле. Це поле може бути причиною руйнівної дії на об'єкти малих розмірів (віруси, бактерії) що знаходяться зблизу цієї поверхні. Отже поверхню сенсора ППР можливо використати у медичних цілях. Руйнівну дію металевої поверхні на ці об'єкти були доведені багато разів. І ця дія металевої поверхні обумовлена електромагнітною взаємодією наночастинок (вірусів, бактерій) з металевою поверхнею [3, 4]. Плазмонний резонанс здатен підсилити цю дію.

Неодноразово доведено що змін у плазмонному резонансі можливо досягти перш за все коли досягти змін поверхневому шарі сенсора ППР. Тому пошук технологій створення наноструктур поверхні є важливим завданням сьогодні. Використання водневої обробки поверхні ППР сенсора

може бути корисним у розвитку нанотехнологій, а саме за рахунок добре відомого водневого явища «hydrogen embrittlement» [5], у створенні наноструктурованої металевої поверхні. Тобто давно відоме явище, що викликає водневе руйнування металевих виробів, намагаємось зробити практично корисним.

У попередніх роботах автори довели, що наноплівка золота на склі добре насичується воднем за рахунок електролізу в розчині сірчаної кислоти. Це насичення воднем змінює фізичні властивості плівки [6 - 8]. Головною метою цього дослідження є вивчення можливостей добре керованого імпульсного режиму обробки воднем ППР сенсора. Під імпульсним режимом маємо на увазі імпульси струму електролізу при якому за час дії водень завдяки дифузії проникає у поверхневий шар плівки завтовшки близько 10 нм.

3. Дослідження імпульсної водневої обробки ППР сенсора

3.1 Пошук часу одного імпульсу струму електролізу

Перед водневою обробкою потрібно було визначити час імпульсу електролітичного струму. Для цього було розв'язано задачу для одномірної дифузії водню вздовж товщини плівки за наступних граничних та початкових умов. Граничні умови: під час електролізу концентрація на поверхні постійна $C(0,t)=C_0$; потік атомів водню на границі метал-скло $\frac{\partial C(l,t)}{\partial t} = 0$. Початкові умови: вважаємо до водневої обробки водень у золотій плівці відсутній $C(x,0)$. Отже для знаходження часу одного імпульсу струму електролізу треба розглянути таку систему рівнянь:

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

У рівнянні та надалі такі позначки: x – відстань від поверхні до точки де визначаємо концентрацію водню; D – коефіцієнт дифузії водню у плівці; l – товщина плівки. Позбавимся від неоднорідності на межі $C(0,t)$ шляхом перенесення її в початкову умову:

$$C = N + C_0$$

Тоді:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \\ N(0, t) = 0 \\ \frac{\partial N(l, t)}{\partial x} = 0 \\ N(x, 0) = -C \end{array} \right.$$

Це рівняння розв'язується методом розкладення на зміні:

$$N(x, t) = X(x)T(t)$$

Маємо рівняння:

$$\frac{\partial T(t)}{DT \partial t} = \frac{\partial^2 X(x)}{X dx^2} = -\lambda^2$$

Межі для X:

$$\left\{ \begin{array}{l} X(0) = 0 \\ \frac{\partial X(l)}{\partial x} = 0 \end{array} \right.$$

Це дає нам розв'язок для координатної складової:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_m(x) = C_m \sin(\lambda_m x) \\ \lambda = \frac{1+2m}{2l} \pi \end{array} \right.$$

Це дозволяє знайти розв'язок для часової складової:

$$T_m(t) = e^{-D\lambda_m^2 t} = e^{-D \left(\frac{1+2m}{2l} \pi \right)^2 t}$$

І відповідно:

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

Враховавши початкову умову отримаємо:

$$C_m = -C_0 \frac{4}{(1+2m)\pi}$$

Це дозволяє записати загальний розв'язок:

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

Розв'язок можна переписати як:

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

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. З досліджень[7] нам відомо, що при потужних струмах електролізу вже на 30 с плівка відокремлюється від скла. Це означає що відносна концентрація на межі золото-скло приблизно дорівнює 0,5, але й може сягати 0,95. При таких значеннях відносної концентрації водню на межі золото-скло коефіцієнт дифузії змінюється від $0.316 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ до $1.093 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Надалі було розраховано значення відносної концентрації водню у зразку на кінець другої секунди після початку електролізу. Ці розрахунки демонструє рис.1.. Добре видно що на кінець другої секунди концентрація водню у зразку при просуванні від поверхні у глиб плівки швидко спадає. На середині товщини плівки вона становить усього 2,6% від концентрації на поверхні для меншого значення коефіцієнта дифузії. Для більшого значення коефіцієнта дифузії відносна концентрація на середині плівки становить

23,2% Тобто, якщо час імпульсу струму електролізу обрати 2 с, концентрація водню у зразку швидко спадає при просуванні від поверхні вздовж товщини плівки і обробці підпадає поверхневий шар товщиною приблизно 10 нм. Отже довжина імпульсу струму у 2 с була обрана при імпульсній обробці воднем сенсора ППР.

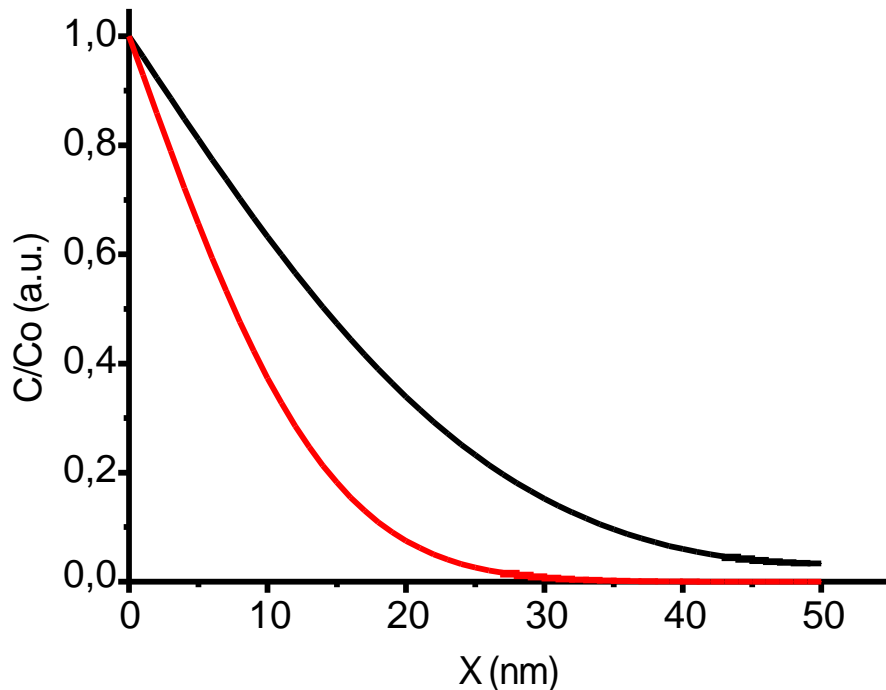


Рис. 1. Розподіл концентрації водню у плівці на кінець другої секунди від початку електролізу: червона крива $D=0.316 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; чорна крива $D=1.093 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$.

3.2 Воднева обробка сенсора ППР імпульсним методом

Зразки для дослідження являють собою квадратні скляні пластини розміром 20×20 мм з одного боку, покриті плівкою золота товщиною 50 нм. Золота або срібна плівка має низьку адгезію до скляної основи при кімнатній температурі під час термічного способу нанесення. Тому для поліпшення адгезії золотої плівки на скло перед осадженням золота наносили шар хрому товщиною 5 нм. Отже шар металу на склі був 55 нм.

Електроліз проводили у 10% розчині сірчаної кислоти при кімнатній температурі. Силу струму електролізу була 5 мкА. З попередніх робіт відомо що саме такий струм найсильніше впливав на оптичні властивості золотої плівки [7-9]. Відбувались найбільш суттєві зміни у спектрі ППР. У той же час при такому струмі електролізу не спостерігалось руйнування сенсора ППР. Час імпульсу струму становив 2с. Інтервали часу між імпульсами струму електролізу становили 0,5 години. Після кожного імпульсу зразки витягали з розчину промивали у дистильованій воді та просушували у кімнатних умовах. За пів години водень що розчинявся у кристалічній решітці золотої плівки дегазувався у навколишнє середовище або був захоплений у порах плівки.

Оброблено воднем чотири зразки. Перший зразок отримав 5 імпульсів струму електролізу. Другий зразок отримав 10 імпульсів струму електролізу. Третій зразок отримав 15 імпульсів струму електролізу. Четвертий зразок отримав 20 імпульсів струму електролізу. Через 7 діб після водневої обробки для кожного зразка знов отримали криві ППР. 7 діб вибрано оскільки відомо з попередніх досліджень [7-9], що зміни у властивостях відбуваються зі згасанням приблизно протягом такого часу.

3.3 Зміни у спектрі ППР, що викликані імпульсною водневою обробкою.

Плівки на склі що досліджуються використовують у якості ППР сенсора у спектрометрі Плазмон-6. У спектрометрі золота плівка опромінюється променем світла що надходить від лазера. Кут падіння променя завдяки гоніометру пристрою змінюється. При виконанні умов плазмонного резонансу, що залежать від кута падіння, відбувається збудження плазмонів на поверхні золотої плівки що межує з повітрям [6]. Саме ця поверхня оброблялась воднем. Оскільки при збудженні плазмонів відбувається передача енергії фотонів плазмонам, у максимумі резонансного збудження плазмонів, інтенсивність відбитого світла навпаки мінімальна.

Крива ППР це залежність інтенсивності відбитого від плівки світла від кута падіння світла на плівку. Для кожного зразка перед водневою обробкою отримали криву спектру ППР. Воднева обробка викликає зміни оптичних властивостей плівки. Отже зміни у спектрі ППР добре реєструють ці зміни у плівці.

На рис. 2-5 для кожного датчика надано криві ППР. З рисунку ми бачимо що у всіх випадках після водневої обробки криві ППР зсуваються відносно положення щодо обробки у бік більших кутів. Причому зсув кривої зростає при збільшенні кількості імпульсів струму електролізу. Для першого зразка (5 імпульсів) зсув кривої ППР після водневої обробки становив $0,26^\circ$. Для другого зразка (10 імпульсів) зсув кривої ППР після водневої обробки становив $1,00^\circ$. Для третього зразка (15 імпульсів) зсув кривої ППР після водневої обробки становив $1,15^\circ$. Для четвертого зразка (20 імпульсів) зсув кривої ППР після водневої обробки становив $2,39^\circ$. Зміни у формі кривих ППР для перших трьох зразків однакові. Криві ППР майже не збільшили ширину. Глибина мінімуму у резонансі у кожному випадку не значно зросла. Зміни після водневої обробки у спектрі ППР четвертого зразка значні. Крива ППР у цьому випадку значно збільшила ширину, а глибина мінімуму у резонансі навпаки зменшилась.

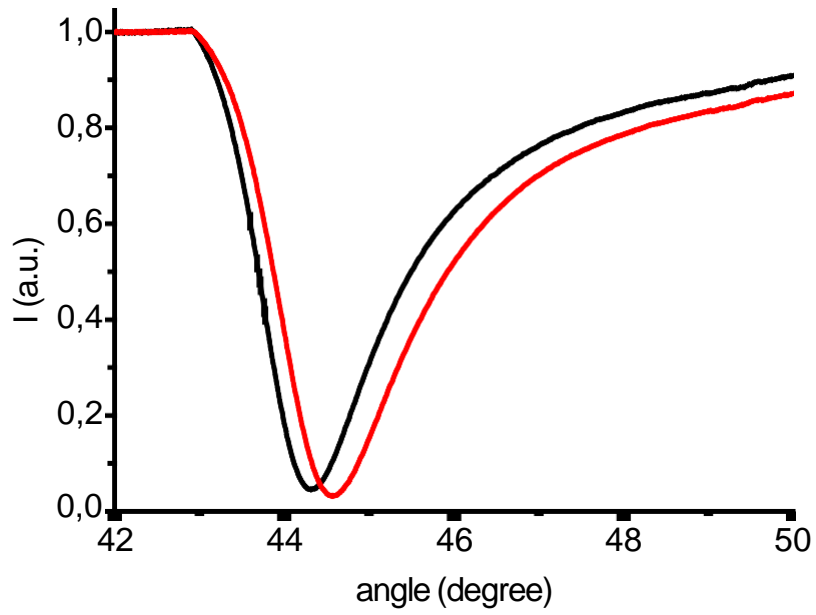


Рис. 2 Крива ППР: чорна крива до водневої обробки; червона крива після водневої обробки. 5 імпульсів струму електролізу

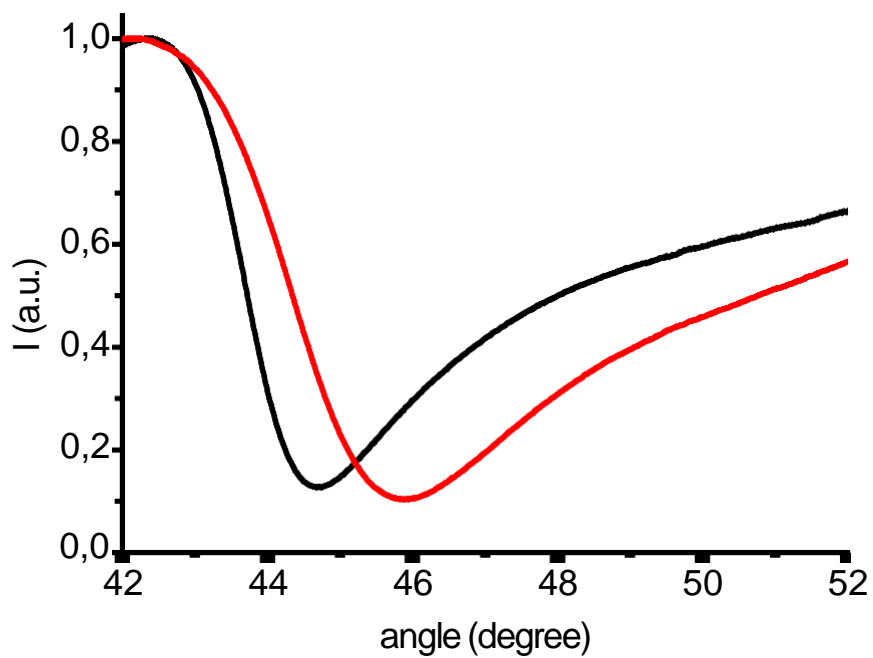


Рис. 3 Крива ППР: чорна крива до водневої обробки; червона крива після водневої обробки. 10 імпульсів струму електролізу

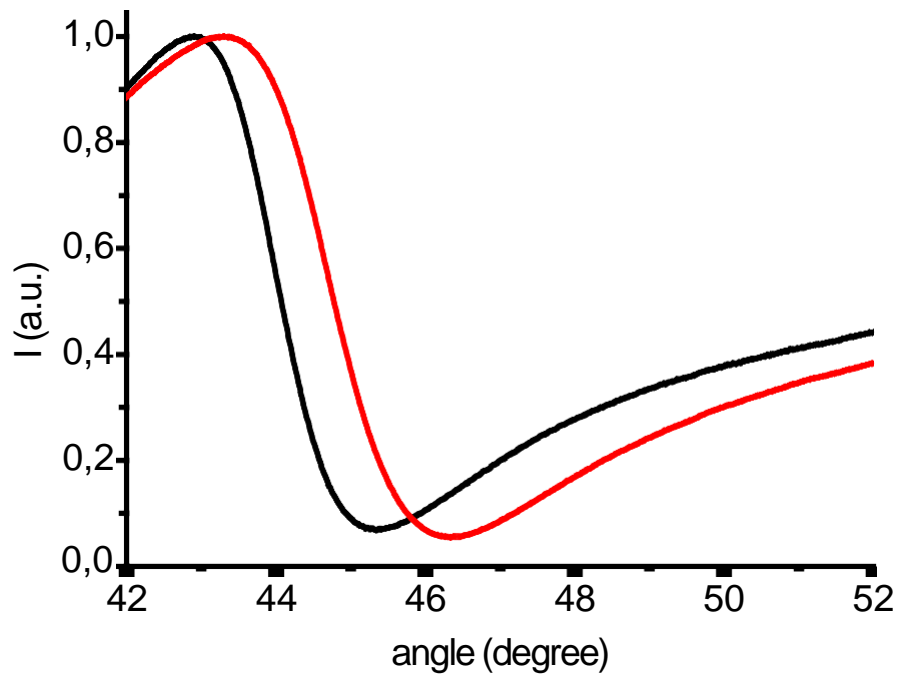


Рис. 4 Крива ППР: чорна крива до водневої обробки; червона крива після водневої обробки. 15 імпульсів струму електролізу

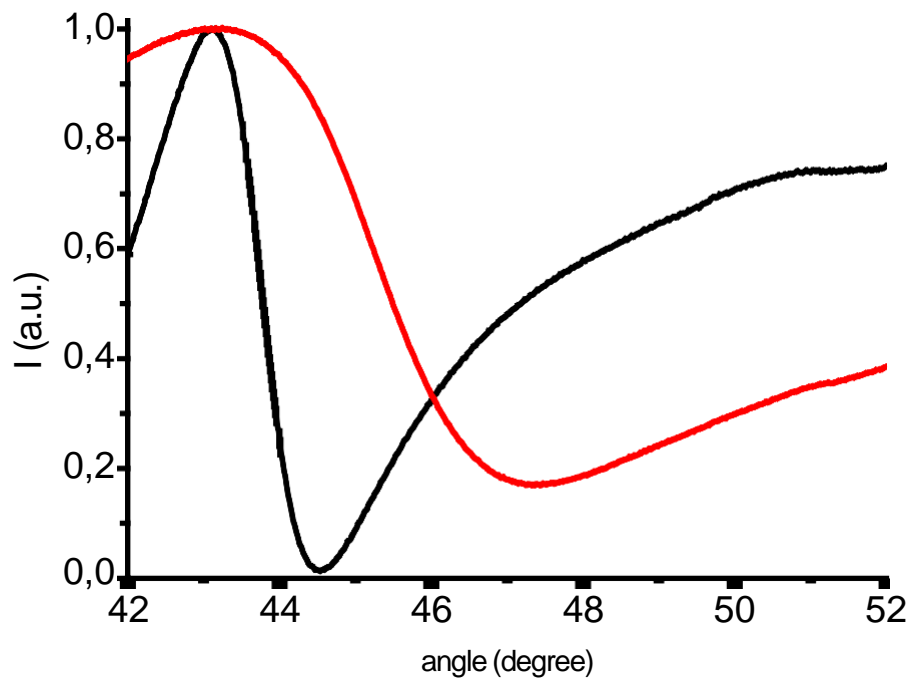


Рис. 5 Крива ППР: чорна крива до водневої обробки; червона крива після водневої обробки. 20 імпульсів струму електролізу

4.

Обговорення результатів

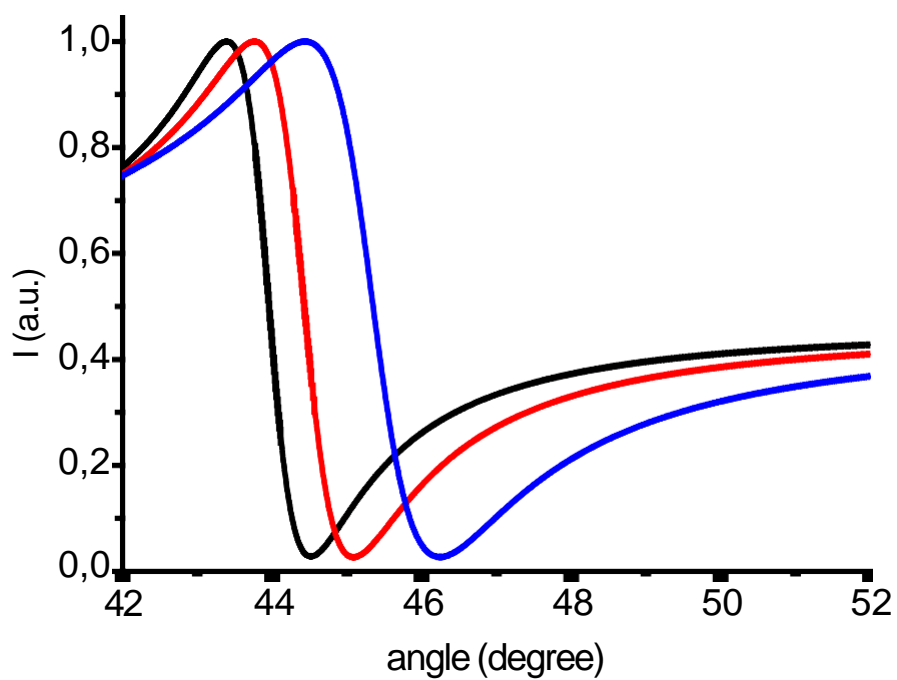
Розглянемо можливі процеси що викликає воднева обробка у золотій плівці. У такій обробці що розглянуто у роботі, відбувається однобічне насичення воднем металу. У роботі [10] при однобічному насиченні воднем паладієвої пластинки відбувався згин пластинки. У нашому випадку згину плівки заважає з'єднання з пластинкою скла. Але таке насичення викликає суттєві механічні напруження у верхньому шарі плівки. Ці напруження охоплюють верхній шар золотої плівки товщиною 10 нм. Напруження у верхньому шарі плівки сприяють зародженню додаткових дефектів та збільшенню розмірів вже наявних дефектів. У перші 5 імпульсів струму електролізу головним є, саме механізм зародження та збільшення вже існуючих дефектів завдяки механічних напружень однобічного насичення воднем. Саме завдяки йому відбуваються зміни фізичних властивостей верхньому шарі. У наступні (5 – 10) п'ять імпульсів струму відбувається активне захоплення дефектами атомів водню. На користь такої моделі пристає теоретичне комп'ютерне моделювання кривих ППР. У комп'ютерному моделюванні вплив водню враховували як збільшення об'єму порожнин у золотій плівці. Таке моделювання докладно надане у роботі [9]. У перші 5 імпульсів електролізу об'єм порожнин невеликий і зсув кривої ППР невеликий (рис. 4). У наступні 5 імпульсів електролізу активне захоплення водню створює високий тиск у порожнинах. Високий тиск у порожнині створював напруження котрі поступово збільшували об'єм порожнини. Збільшення об'єму порожнини зменшували тиск та знімало механічні напруження. Це суттєво збільшило об'єм усіх порожнин у верхньому шарі золотої плівки, та завдяки цьому, суттєво змінились фізичні властивості верхнього шару. У спектрі ППР ми спостерігаємо суттєвий зсув на 1° кривої ППР (рис. 5). У наступні 5 імпульсів електролізу також активно захоплюється водень, але тиск у порожнинах зростає повільно оскільки об'єм

порожнин більший. У цей проміжок зміни імпульсів електролізу, знов спостерігаємо відносно невеликий зсув кривої ППР (рис.6).

Криві ППР у перших трьох випадках водневої обробки (5, 10 та 15 імпульсів електролізу) зберігають форму, та амплітуда резонансу майже не змінюється. Це пояснюється тим, що поверхня золотої плівки майже не змінюється, а зміни відбуваються в середині золотої плівки. З теоретичного моделювання [9] відомо, що утворення та збільшення нанопор з воднем у середині золотої плівки саме призводить до зсуву кривої ППР у бік більших кутів та дещо зменшує інтенсивність світла що відбився. Тому ми вирішили повторити теоретичні розрахунки кривих ППР коли порожнини з воднем знаходяться у золотій плівці. Але у даному випадку ми врахували те що найбільш вірогідно порожнини з воднем утворюються у поверхневому шарі плівки товщиною у 10 нм. За результатами розрахунків побудовано криві ППР які зображено на рис. 6 А. Ці криві побудовано за моделлю ефективного Максвелла Гарнетта. З рисунку ми бачимо що збільшення відносної концентрації порожнин з воднем у поверхневому шарі золота збільшує кут на який зсувається крива ППР. Теоретичні криві ППР майже не змінюють форми. Інтенсивність відбитого світла також трошки зменшується зі збільшенням відносної концентрації порожнин з воднем. Це якісно відповідає експерименту, а саме змінам у спектрі ППР для 5-15 імпульсів.

Після 20 імпульсів струму електролізу зразок суттєво змінив властивості поверхні. Оскільки порожнини з воднем, у разі такої обробки, виникають у верхньому шарі плівки, насичені воднем порожнини не витримують тиску при додаванні водню та відкриваються на поверхню. Це змінює шорсткість поверхні. З теоретичного моделювання [9] відомо, що збільшення шорсткості поверхні значно зменшує амплітуду резонансу та збільшує півширину кривої ППР. Враховуючи це, для підтвердження що можливо саме такі причини відповідають за зміни у спектрі ППР після водневої обробки, ми виконали розрахунки теоретичного моделювання для шорсткості поверхні у 4 нм (рис.6 В).

A



B

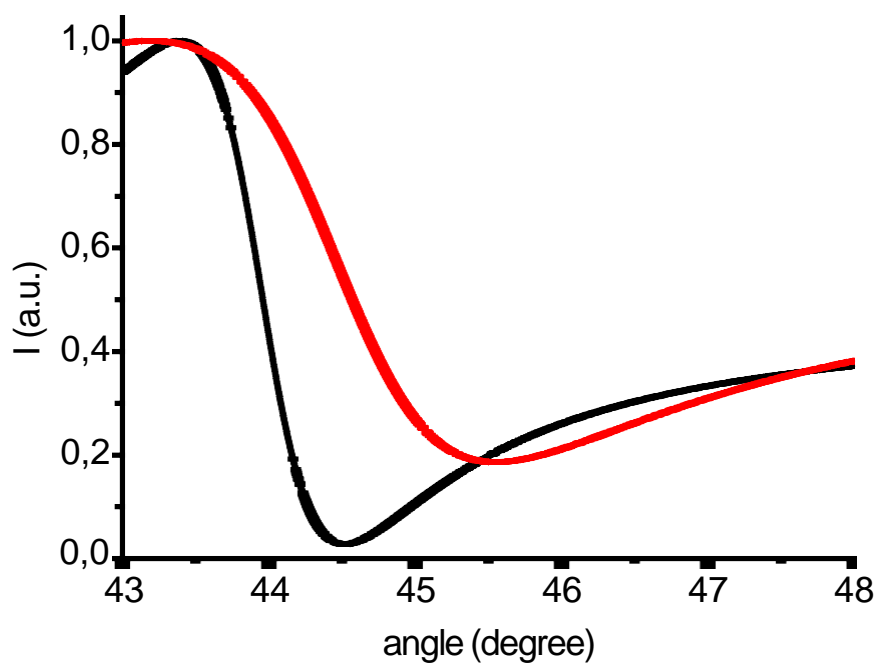


Рис.6. Теоретичні криві ППР. А – не шорстка поверхня плівки: чорна крива у верхньому шарі відсутні нанопори; червона крива 15% об'єму верхнього шару у 10 нм складають нанопори; синя крива 30% об'єму верхнього шару у 10 нм складають нанопори.

В – чорна крива не шорстка поверхня плівки; червона крива відповідає плівці з шорсткою поверхнею у 4 нм.

З рисунку добре видно що при такому збільшенні шорсткості крива зсунулась у більші кути на $1,55^\circ$. Ширина кривої ППР значно збільшилась, амплітуда резонансу суттєво зменшилась. Нажаль ми не отримали кількісного співпадіння теоретичного моделювання та експерименту, але якісна відповідність очевидна.

Отже 20 імпульсів електричного струму електролізу у 5 мкА достатньо для зміни фізичних властивостей поверхні золотої плівки на склі. Відбувається значне збільшення шорсткості поверхні. Такий рельєф поверхні можна розглядати як поверхня на якій містяться наночастинки з розмірами у декілька нанометрів. Така поверхня може бути корисна для більш активної руйнації біологічних об'єктів з розмірами у декілька десятків нанометрів.

5.

ВИСНОВКИ

Експериментальне вивчення впливу водневої обробки на верхній шар золотої плівки дозволило встановити що 20 імпульсів струму електролізу (з силою струму 5 мкА, довжиною імпульсу у 2 с та періодичністю імпульсів 1800 с) достатньо для зміни поверхні та утворення на поверхні шару з нанорозмірним рельєфом.

6. Використана література

1. Lu, L.; Sun, R.W.-Y.; Chen, R.; Hui, C.-K.; Ho, C.-M.; Luk, J.M.; Lau, G.K.K.; Che, C.-M. Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication. *Antivir. Ther.* 2008, 13, 253–262.
2. Rafiei, S.; Rezatofghi, S.E.; Ardakani, M.R.; Rastegarzadeh, S. Gold Nanoparticles Impair Foot-and-Mouth Disease Virus Replication. *IEEE Trans. Nanobiosci.* 2016, 15, 34–40.
3. Lysenko, V.; Lozovski, V.; Lokshyn, M.; Gomeniuk, Y.V.; Dorovskih, A.; Rusinchuk, N.; Pankivska, Y.; Povnitsa, O.; Zagorodnya, S.; Tertykh, V. Nanoparticles as antiviral agents against adenoviruses. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 2018, 9, 025021.
4. Lozovski, V.Z.; Lysenko, V.S.; Rusinchuk, N.M. Near-field interaction explains features of antiviral action of non-functionalized nanoparticles. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2020, 11, 015014.
5. Xinfeng Li, Xianfeng Ma, Jin Zhang, Eiji Akiyama, Yanfei Wang, Xiaolong Song. Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, 33, pages759–773
6. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. ПППinger-Verlag: 2007, 201 pages
7. Vasiljev A., Vasyliiev T., Doroshenko T. 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
8. 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).
9. A.G. Vasiljev, T.A. Vasyliiev, R.O. Zhelezniak, T.P. Doroshenko Hydrogen Treatment of ППП Film Sensors: Experiments and Theoretical Modeling// *Jornal of nano and electron physics*, Vol. 13 No 6, 06008(5pp) (2021)
10. Gol'tsov, V.A., Glukhova, Zh.L. Hydrogen-induced elastic deformation of a palladium plate: II. Theoretical description// *Physics of Metals and Metallography*this, 2001, 91(3), p.p.. 233–237