

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

кафедра фізичної електроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Анатолій ВЕКЛИЧ

«_23_» травня 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему:

**«Особливості синтезу наночастинок металів у підводному
розряді»**

Виконав:

студент 2-го курсу магістратури
денної форми навчання
спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали
ОП «Прикладна фізика та наноматеріали»
Таран Сергій Юрійович _____

Науковий керівник:

д.ф.-м.н., проф. Веклич Анатолій Миколайович _____
ас. Мурманцев Олександр Олександрович _____

Рецензент:

д.ф.-м.н., Кукла Олександр Леонідович _____

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань

Студент _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри фізичної електроніки
від «17» травня 2023 р., протокол № 31.

Завідувач кафедри фізичної електроніки,
доктор фіз.-мат. наук, професор
Веклич Анатолій Миколайович _____

Реферат

Обсяг роботи 27 ст., 7 рис., 8 джерел.

Об'єкт дослідження: синтез наночастинок металів.

Мета роботи: проаналізувати можливі методи дослідження наночастинок металів, дослідити особливості спектроскопії плазми та тунельної спектроскопії.

Було проведено аналіз наукової літератури та результатів різних досліджень. Проаналізовано і описано різні види отримання наночастинок металів. Також було порівняно і описано декілька із можливих методів отримання.

НАНОЧАСТИНКИ, СИНТЕЗ, РОЗРЯД, ЕЛЕКТРОІСКРОВИЙ МЕТОД, КОЛОЇДНІ РОЗЧИНИ.

Зміст

Вступ.....	4
1. Огляд літератури.....	6
1.1.Отримання наночастинок металів електроіскровим способом.....	6
1.2.Синтез та властивості колоїдних розчинів срібла.....	10
1.3.Синтез наночастинок металів і напівпровідників у потоці рідини.....	13
2. Експериментальні дослідження.....	18
2.1 Експериментальна установка.....	18
2.2 Спектроскопія плазми електроіскрового підводного розряду між гранулами металів.....	20
2.3 Дослідження методом тунельної спектроскопії електронних властивостей зразка.....	23
Висновки.....	26
Перелік посилань.....	27

ВСТУП

Згідно із загальноприйнятою термінологією, під наночастинками розуміють частинки, розмір яких становить від 1 до 100 нанометрів (10^{-9} метрів). Наноматеріали - це матеріали, що мають хоча б один зовнішній розмір у наномасштабі або мають внутрішню або поверхневу нанорозмірну структуру [1, 2].

Наночастинки металів та нанокластери, що утворюються з них, є одними з перших об'єктів нанотехнології, для отримання яких використовують фізичні та хімічні методи [1]. Сучасні технології отримання наночастинок металів можна поділити на три групи (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Класифікація технологій отримання наночастинок металів

До першої групи відносять технології, в яких наночастинки утворюються шляхом об'єднання атомів та молекул («знизу – доверху»), до другої - шляхом диспергування матеріалів («зверху – донизу»), а третя група об'єднує способи, які поєднують у собі елементи перших двох груп.

Сьогодні створення наноматеріалів є одним із пріоритетних напрямів розвитку науки та технології. Ці матеріали мають унікальні фізичні, електрохімічні та каталітичні властивості [1, 2], що відкриває широкі можливості для створення нових ефективних каталізаторів, сенсорних систем та препаратів з високою біологічною активністю. Особливий інтерес

представляють колоїдні частинки металів наноструктурних розмірів, які мають унікальні властивості, відмінні як від властивостей ізольованих атомів, так і від властивостей масивного металу.

Висока стабільність таких частинок дозволяє використовувати їх як добавки в різні розчини і для модифікування поверхонь з метою надання їм нових властивостей [3, 4].

1. Огляд літератури

1.1 Отримання наночастинок металів електроіскровим методом.

В Україні проводяться дослідження в галузі отримання та використання наночастинок металів. Наприклад, Національна академія наук України займається дослідженнями наночастинок золота та їх використанням в медицині, а також проводяться дослідження наночастинок срібла та їх використання у сільському господарстві та побутовій хімії. Однак, разом з цим, активно вивчаються потенційні ризики та вплив наночастинок на здоров'я людини та довкілля, а також визначаються механізми захисту від негативного впливу наночастинок. Тому, використання наночастинок металів в різних галузях повинно здійснюватися з урахуванням потенційних ризиків та забезпечення безпечних методів виробництва.

Наночастинки металів в ультрадисперсному стані мають специфічні властивості, які можуть бути використані для створення нових матеріалів з покращеними характеристиками. Наприклад, такі матеріали можуть мати підвищену міцність та стійкість до корозії, бути біологічно сумісними з тканинами людини або мати підвищену провідність. Використання наноматеріалів в медицині може бути спрямоване на створення нових лікарських засобів, біосенсорів та інших медичних технологій. У сільському господарстві наноматеріали можуть бути використані для покращення росту рослин, захисту від шкідників та хвороб, а також для покращення якості ґрунту та води. Однак, необхідно враховувати потенційні ризики та вплив наночастинок на здоров'я людини та довкілля.

Для уникнення агрегації та отримання стабільних наночастинок металів використовують різні методи, такі як застосування поверхнево-активних речовин, модифікація поверхні наночастинок за допомогою полімерів, синтез в присутності розчинників тощо. Для цього проводяться

дослідження їх токсичності та біосумісності, визначення місця накопичення в організмі, впливу на біологічні системи тощо.

Електророзрядна ерозія є ефективним методом для одержання наноструктурних порошків металів та сплавів з певними фізико-хімічними характеристиками. Цей метод полягає у використанні електричного розряду між двома електродами, що знаходяться в рідкому середовищі, що містить металеві іони.

Електророзрядна ерозія дозволяє контролювати розмір та форму отриманих наночастинок, а також їхні фізико-хімічні властивості, що робить цей метод досить привабливим для застосування в різних галузях, включаючи каталіз, біомедицину, електроніку та інші. Дослідження електроіскрових процесів та визначення взаємозв'язків між електрофізичними параметрами та ерозією металів дозволяють покращувати технології отримання наночастинок та розвивати нові методи їхнього використання [5].

Дійсно, зниження поверхневої енергії наночастинок є важливим підходом для пригнічення їх агрегації. Наприклад, фосфіни та алкантіоли можуть зв'язуватись з поверхневими атомами металів та утворювати пасивні шари, які стабілізують наночастинок. Поверхнево-активні речовини, катіони тетраалкіламонію, також можуть бути використані для стабілізації наночастинок шляхом електростатичного зарядження їх поверхні.

Інший підхід - це іммобілізація наночастинок на поверхні стабільних наночастинок іншої природи, наприклад, на силікатних наносферах. Цей підхід дає можливість створювати гетероструктури з різними властивостями та забезпечує стабільність наночастинок в різних середовищах.

Розмір наночастинок, їх структурно-фазовий склад, форма та поверхневий заряд є основними параметрами, які визначають основні фізико-хімічні властивості наноматеріалів, такі як каталітична активність, оптичні властивості, магнітні властивості та інші. Тому для досягнення оптимальних

результатів використання наноматеріалів в конкретних застосуваннях важливо враховувати всі ці параметри та їх взаємозв'язок.

Підводний електроіскровий розряд між струмопровідними гранулами при реалізації певних параметрів розрядного контуру може формувати дисперсну фазу, що знаходиться в мікро- та нанодіапазонах. Мікрофракція формується під час плавлення поверхні металевих гранул, з наступною кристалізацією, та має розміри в діапазоні 10–100 мкм. Нанофракція утворюється внаслідок плавлення та випаровування з наступною конденсацією парової фази, і має середні розміри в діапазоні 10–150 нм.

Ця фізична модель описує процес утворення дисперсної фази в результаті підводного іскрового розряду. Оптимальним напрямком дисипації енергії для утворення нанорозмірних фракцій є трансформація переважної частини енергії розрядного каналу в теплову з послідовними агрегативними перетвореннями: тверда-рідка-парова-тверда фази. Така послідовність перетворень енергії сприяє утворенню нанорозмірних фракцій дисперсної фази. Важливим фактором є оптимальний напрямок дисипації енергії, що забезпечує утворення нанорозмірних частинок [4].

Можливості руйнування кожного металу можна відобразити за допомогою морфології дисперсної фази. Наприклад, дисперсні частинки алюмінію, окрім сферичної форми, можуть мати правильні кристалічні форми або стовпчасту форму з товщиною до 10 нм. Незалежно від лінійних параметрів та різноманіття частинок, слід відзначити, що частинки колоїдної фракції металів переважно мають огранювання, типове для кристалічних утворень. Це свідчить про інший принцип утворення частинок, зокрема, про кристалізацію з парової фази. Вузкий розподіл розмірів частинок свідчить про стабільність розрядів від імпульсу до імпульсу та можливість отримання частинок у заданому діапазоні.

Отже, морфологічні особливості дисперсної фази металів є індикатором їхньої металургійної стадії у процесі утворення. Зазвичай

процес утворення мікрочастинок передбачає плавлення металу з подальшою кристалізацією рідкої фази.

Цей процес можна пояснити таким чином: під час електроіскрової ерозії між електродами виникає плазмовий канал, в якому температура досягає значень від 10^4 до 10^5 К, а значення густини плазми становить порядку 10^{18} - 10^{22} частинок/см³ [3]. В цих умовах здійснюється руйнація металу, який плавиться та переходить у стан рідини або газу. При цьому на поверхні рідинної фази відбувається інтенсивний процес випаровування та конденсації, що призводить до утворення частинок дисперсної фази.

Таким чином, висока температура та наявність плазмового каналу забезпечують ефективно відокремлення атомів металу та їх подальше утворення у вигляді дисперсних частинок. Отримання частинок залежить від багатьох факторів, таких як склад металу, форма електродів, параметри електричного розряду, температура, тиск та багато інших. Однак, незалежно від цих факторів, електроіскрова ерозія може бути ефективним методом отримання дисперсних частинок металу зі сферичною формою та інших морфологічних характеристиками.

Так, параметри розрядного контуру (наприклад, напруга, потужність, частота розряду, склад газу в розрядній камері тощо) визначають енергію, що вводиться в систему під час електроіскрового процесу, і мають значний вплив на кінетику процесу утворення дисперсної фази. Зокрема, збільшення напруги і потужності може призвести до збільшення кількості частинок, а також до збільшення їх розміру. Зміна складу газу в розрядній камері може впливати на формування плазмового каналу і, відповідно, на енергетику розряду.

Отже, зміна параметрів розрядного контуру може вплинути на фазовий склад отриманих матеріалів, оскільки залежно від умов процесу можуть утворюватись різноманітні фази (наприклад, аморфні, нанокристалічні, кристалічні). Крім того, параметри розрядного контуру можуть впливати на

механізми руйнування поверхні металів при електроіскровій ерозії і, відповідно, на гранулометричний склад продуктів ерозії.

1.2 Синтез та властивості колоїдних розчинів срібла.

Срібло є одним з найбільш досліджуваних благородних металів для створення наночастинок. Наночастинки срібла мають унікальні фізико-хімічні властивості, такі як висока каталітична активність, антибактеріальні та антивірусні властивості, а також можуть бути використані для покращення електропровідності матеріалів. У сфері електроніки наночастинки срібла застосовують для виготовлення нанокомпозитів, що підвищують ефективність електронних пристроїв. У фотоніці наночастинки срібла використовують для підвищення коефіцієнта внутрішнього відбиття в оптичних волокнах. У біомедицині наночастинки срібла використовують як антибактеріальний та антивірусний засіб, а також для зображення тканин у медичних дослідженнях. Використання наночастинок срібла може допомогти покращити ефективність технологій та захистити довкілля від шкідливих впливів [4, 5].

Так, керований синтез наночастинок є складним процесом, оскільки він включає в себе контроль за багатьма параметрами, такими як температура, концентрація реагентів, тип реакційного середовища та ін. Для досягнення керованого синтезу необхідно зрозуміти фізико-хімічні процеси, що відбуваються в реакційній системі під час синтезу наночастинок, і вплив параметрів синтезу на ці процеси.

На сьогоднішній день використовуються різноманітні методи синтезу наночастинок срібла, такі як хімічне осадження, термічний розклад, електрохімічне осадження та інші. Кожен з цих методів має свої переваги та

обмеження, тому вибір методу синтезу залежить від конкретної задачі та потреби відповідного типу наночастинок.

Для досягнення керованого синтезу наночастинок необхідно детально вивчати вплив параметрів синтезу на різноманітні фізико-хімічні процеси в реакційній системі. Для цього використовуються різноманітні методи характеристики наночастинок, такі як спектроскопія, мікроскопія, диференціальна скануюча калориметрія та інші. Однак, для керованого отримання наночастинок різних розмірів та форм, необхідно провести більше досліджень та покращити розуміння процесів утворення та росту наночастинок.

Крім того, високу ефективність показало застосування білого світлового випромінювання для контролю над процесом утворення та росту наночастинок. Фотонні потоки можуть впливати на різні етапи синтезу наночастинок, такі як нуклеація, зростання та стабілізація. Також використання фотостимулювання дозволяє отримати наночастинок з більш однорідною формою та розмірами, а також зменшує кількість супутніх продуктів реакції.

Однак, необхідно зазначити, що до сих пір існує декілька викликів щодо використання фотостимулювання для синтезу наночастинок. Наприклад, можуть виникати проблеми з неоднорідним освітленням простору, що може призвести до неоднакової форми та розмірів наночастинок. Також важко контролювати швидкість фотостимулювання, що може впливати на рівень нуклеації та зростання наночастинок.

Отже, застосування фотостимулювання для синтезу наночастинок є перспективним, але потребує подальшого дослідження та вдосконалення.

Дослідження впливу світлового випромінювання на зміну геометричної форми сферичних наночастинок срібла проводили шляхом експозиції колоїдного розчину срібних наночастинок на світлове випромінювання різної

інтенсивності та тривалості. Після кожної експозиції проводили аналіз отриманих наночастинок за допомогою електронної мікроскопії та динамічного розсіювання світла.

Виявлено, що світлове випромінювання має значний вплив на геометричну форму наночастинок срібла. Залежно від інтенсивності та тривалості випромінювання, спостерігалися різні ефекти: зменшення розмірів, зміна форми з сферичної на інші, більш складні форми, а також зміна поверхневої структури наночастинок. Найбільш помітні зміни спостерігалися при тривалості експозиції більше 1 години та інтенсивності випромінювання більше 10 мВт/см².

Дослідження показали, що світлове випромінювання може впливати на геометричні параметри сферичних наночастинок срібла, отриманих методом фотостимульованого відновлення іонів срібла з розчину солі срібла. Зміна геометричної форми наночастинок відбувається через 20 годин під впливом електромагнітного випромінювання з певною довжиною хвилі. Зокрема, колоїдні розчини срібла, опромінені зеленим світлом, показали мінімальне зсув додаткового піка поглинання, тоді як при опроміненні червоним світлом зміщення було слабо вираженим.

1.3 Синтез наночастинок металів і напівпровідників у потоці рідини

Квантові точки є перспективним матеріалом для розробки фотоелектричних перетворювачів третього покоління, оскільки вони мають унікальні оптичні та електронні властивості. Використання колоїдних квантових точок дозволяє створювати тонкоплівкові елементи, які можуть мати різні форми та розміри, а також використовуватися в рідкофазних технологіях виробництва сонячних батарей, включаючи друковані та рулонні (roll-to-roll). В порівнянні з традиційними матеріалами, такими як кремній,

колоїдні квантові точки мають кращу конверсію фотонної енергії в електричну енергію, що робить їх більш ефективними для використання в сонячних батареях та інших фотоелектричних пристроях.

Так, металеві наночастинки (МНЧ) також викликають інтерес у фотовольтаїці, оскільки їхнє використання може покращити ефективність сонячних елементів. Це пов'язано з тим, що при дії світла на МНЧ виникає ефект ЛПР (локалізований плазмонний резонанс), який зумовлений колективним збудженням електронів провідності. Цей ефект може збільшувати кількість світла, що поглинається фотоперетворювачем, який в свою чергу, підвищує ефективність сонячної батареї.

Металеві наночастинки можуть бути виготовлені за допомогою хімічних методів, таких як електроосадження або фізичних методів, таких як лазерне розпилювання. Також можуть використовуватись спеціальні методи, такі як метод гальванічного росту, для вирощування наночастинок на поверхні напівпровідникових матеріалів.

У фотовольтаїці МНЧ можуть бути використані у різних архітектурах фотоперетворювачів, таких як гетеропереходи, гетероструктури та інші. Наприклад, МНЧ можуть бути використані як антивідбиваючий шар на поверхні сонячної батареї, що дозволяє зменшити втрати світла від відбивання від поверхні. Також МНЧ можуть бути використані як пасивні елементи для поліпшення перенесення зарядів та збільшення напруги в гетероструктурах та гетеропереходах.

Розмір, форма і матеріал наночастинок визначають їх енергетичні властивості, що має важливе значення для їх застосування у фотовольтаїці та інших галузях. Метод колоїдного синтезу є одним з найбільш ефективних способів отримання монодисперсних наночастинок, проте він не піддається промислому масштабуванню за традиційних умов. Розробка універсального потокового реактора для синтезу наночастинок може стати

вирішальним кроком у масовому виробництві наночастинок для застосування в фотовольтаїці та інших галузях [5].

У потоковому синтезі наночастинок використовують універсальний потоковий реактор, в якому реагенти потоком подаються у реакційну камеру з використанням мікрофлюїдних технологій. У цьому випадку реакція відбувається не в одній точці, як у колоїдному синтезі, а в реакторі з кількома послідовними зонами, кожна з яких має свою температуру та концентрацію реагентів. Завдяки цьому досягається більш точне контролювання реакційних умов та уникнення формування небажаних структур.

Один з варіантів потокового синтезу наночастинок - це метод синтезу у водній фазі, в якому застосовуються поверхнево-активні речовини для стабілізації поверхні наночастинок. У такому випадку до реактора подається розчин реагентів та поверхнево-активної речовини, яка забезпечує стабілізацію наночастинок. Важливою перевагою цього методу є те, що він є екологічно чистим та дозволяє отримувати монодисперсні наночастинок великого розміру, що не досягається традиційним колоїдним синтезом.

Так, використання мікрофлюїдних систем є дієвим інструментом для контролю потоку реагентів і реакційного середовища в потоковому синтезі. Мікрофлюїдні системи є мініатюрними каналами, де розміри каналу зазвичай складають від кількох мікрометрів до декількох міліметрів. Вони забезпечують простір для реакції в потоці, де реагенти перемішуються за допомогою мікрівихрових течій, що виникають при пропусканні рідини через канали з різними швидкостями.

Мікрофлюїдні системи дозволяють точно контролювати швидкість реакцій, температуру та інші параметри у кожній точці каналу. Це забезпечує однорідність та повторюваність синтезу при використанні мінімальної кількості реактивів. Крім того, мікрофлюїдні системи дозволяють вести

реакцію під високим тиском або в певних газових атмосферах, що дозволяє отримувати більш складні продукти.

Отже, застосування мікрофлюїдних систем є ефективним способом для контролю потоку в потоковому синтезі, який дозволяє отримувати продукти з більш високою якістю та ефективністю порівняно з класичними методами синтезу [5].

Сегментація потоку - це метод, який дозволяє поділити потік рідини на дискретні сегменти за допомогою інертного газу або рідини-носія, що не змішується з реакційним середовищем. При цьому створюється "зв'язка" між сегментами, яка дозволяє уникнути появи параболічного профілю потоку і зменшити дисперсію частинок.

У порівнянні з безперервним потоком, сегментація потоку дозволяє збільшити рівномірність розподілу швидкостей, зменшити дисперсію частинок і запобігти засміченню каналу. Крім того, вона дозволяє підтримувати стійкий потік і забезпечує легкий контроль над кількістю реактивів, які потрапляють в реакційну камеру.

Таким чином, використання сегментації потоку може зробити процес потокового синтезу більш ефективним і надійним.

Адаптація методики на основі капіляру з політетрафторетилену (ПТФЕ) для синтезу наночастинок звучить цікаво і може бути перспективною. Оскільки він є гідрофобним матеріалом, він може запобігати засміченню каналу, що є однією з головних проблем при застосуванні мікрофлюїдних систем. Крім того, використання капіляру з ПТФЕ може дозволити отримувати різні типи наночастинок, оскільки реагенти, що використовуються в синтезі, не взаємодіють зі стінками капіляру.

Отримання металевих та напівпровідникових наночастинок можливо з використанням різних прекурсорів та різних умов синтезу. Наприклад, для

отримання металевих наночастинок можна використовувати солі металів, а для отримання напівпровідникових - органічні прекурсори, такі як триалкілсилани.

Проте, слід зазначити, що використання капіляру з ПТФЕ може мати свої обмеження. Наприклад, він може бути менш міцним, ніж інші матеріали, використовувані для мікрофлюїдних систем, що може призвести до його пошкодження під час експериментів. Крім того, капіляр з ПТФЕ може бути менш ефективним при застосуванні для синтезу великих обсягів наночастинок.

Таким чином, адаптація методики на основі капіляру з ПТФЕ для синтезу наночастинок може бути перспективною, але слід провести додаткові дослідження для оцінки її можливостей та обмежень.

Метод синтезу в потоці рідин, що не змішуються, дійсно дозволяє отримувати наночастинок з вузьким розподілом розмірів. Це пов'язано з тим, що в процесі синтезу кожна частинка знаходиться у своєму окремому відсіку, де відбуваються процеси нуклеації та зростання, що дозволяє контролювати розміри і форму отримуваних частинок. Крім того, застосування рідин, що не змішуються, дозволяє отримувати наночастинок з різними властивостями, такими як ефекти плазмонного резонансу та просторового обмеження носіїв заряду, що можуть бути використані в різних застосуваннях.

Отримання наночастинок з вузьким розподілом розмірів є особливо важливим для застосувань в приладах, де необхідно керувати спектральним діапазоном випромінювання одержуваного матеріалу, таких як зазвичай використовуються у сонячній енергетиці, оптоелектроніці та біомедицині. Наприклад, для сонячних батарей важливо отримувати наночастинок з оптимальним розміром та формою, що забезпечує максимальний захоплювальний коефіцієнт для сонячного світла. У біомедицині

вузькорозподілені наночастинки можуть бути використані для отримання діагностичної інформації та доставки медикаментів в організмі.

2. Експериментальні дослідження

2.1 Експериментальна установка для синтезу наночастинок металів

Синтез металевих наночастинок в рідині було досліджено за допомогою спеціально розробленої установки(рис. 2.1).

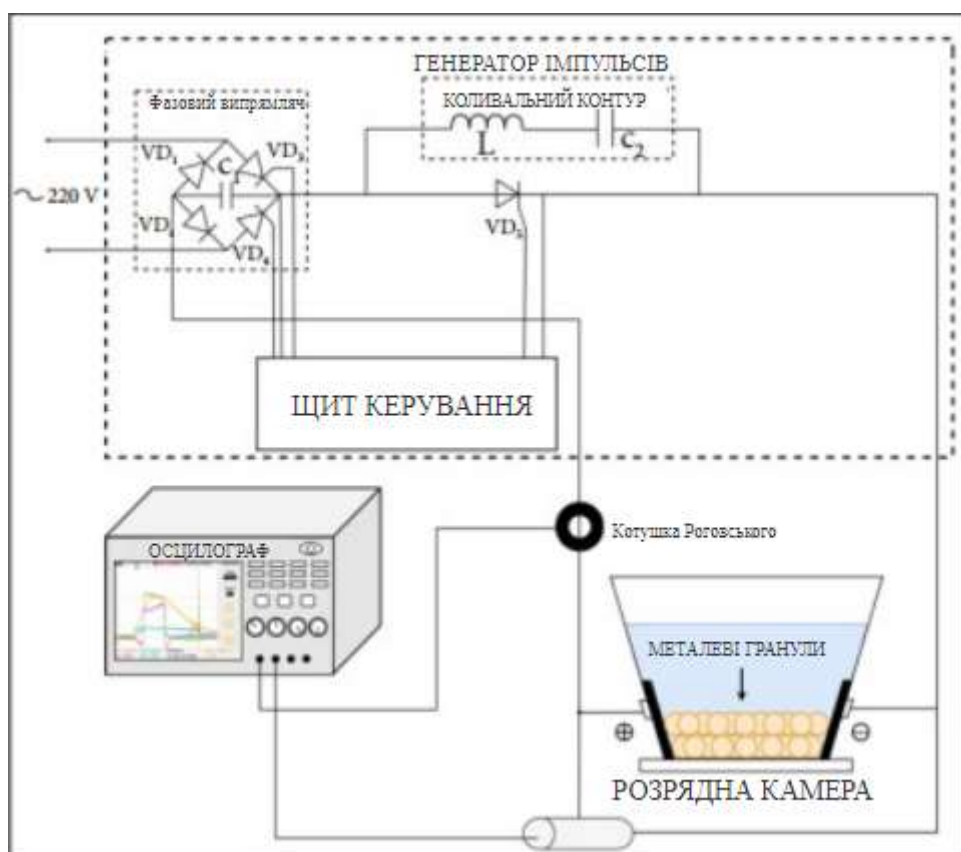


Рис. 2.1. Експериментальна схема дослідження імпульсного підводного електричного розряду

У даному експерименті для створення розряду використовувався генератор імпульсів, який живиться від однофазної мережі змінного струму 220 В і має частоту 50 Гц. Генератор імпульсів був сполучений з розрядною

камерою електродами, які були встановлені в стінки камери. Композиція силових діодів (VD1 і VD2) та тиристорів (VD3 і VD4) випрямляла вхідну напругу. Вхідна енергія накопичувалася в робочому конденсаторі змінної ємності C1 (дискретно від 25 до 650 мкФ). Це дозволяло контролювати потужність, що подається на гранули.

Для ініціювання іскрових мікророзрядів між металевими гранулами використовувався тиристор VD5, керування моментам перемикання якого, здійснювалося за допомогою півперіоду вільних коливань контуру LC2. Контроль над напругою, частотою та шпаруватістю імпульсів забезпечувався за допомогою плати управління та силових тиристорів.

В процесі стохастичного перемикання в розрядній камері відбувалися розряди, які призводили до руйнування частини металевих гранул, що згодом створювало парову фазу провідного матеріалу біля поверхні гранул. Після контакту цих парів з водою, вони швидко охолоджувалися, що призводило до утворення наночастинок. Утворення плазми супроводжувало процес горіння розряду, який можна було спостерігати через кварцове вікно, що було встановлене в стінці розрядної камери. Навпроти цього вікна був розташований спектрометр Solar LS SDH-IV, який забезпечував реєстрацію спектрів випромінювання в діапазоні від 440 до 910 нм. Калібрування спектральної чутливості (рис. 2.2) цього приладу проводилось за допомогою лампи з вольфрамовою стрічкою [6].

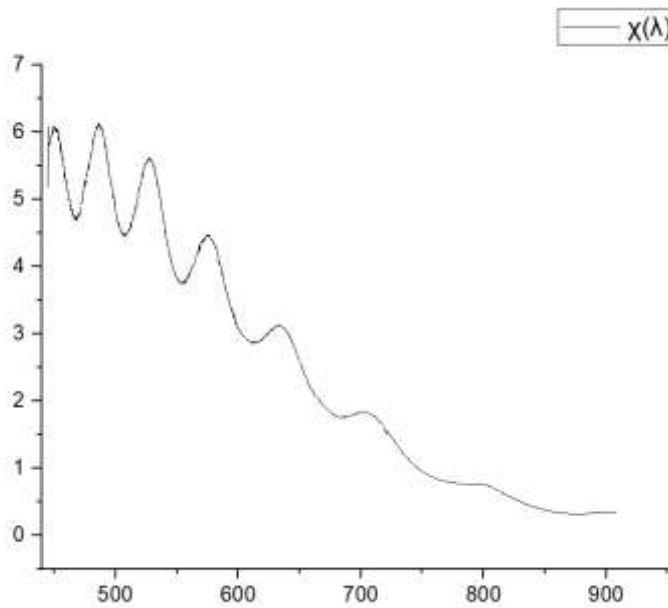


Рис. 2.2. Спектральна чутливість спектрометра $\chi(\lambda)$

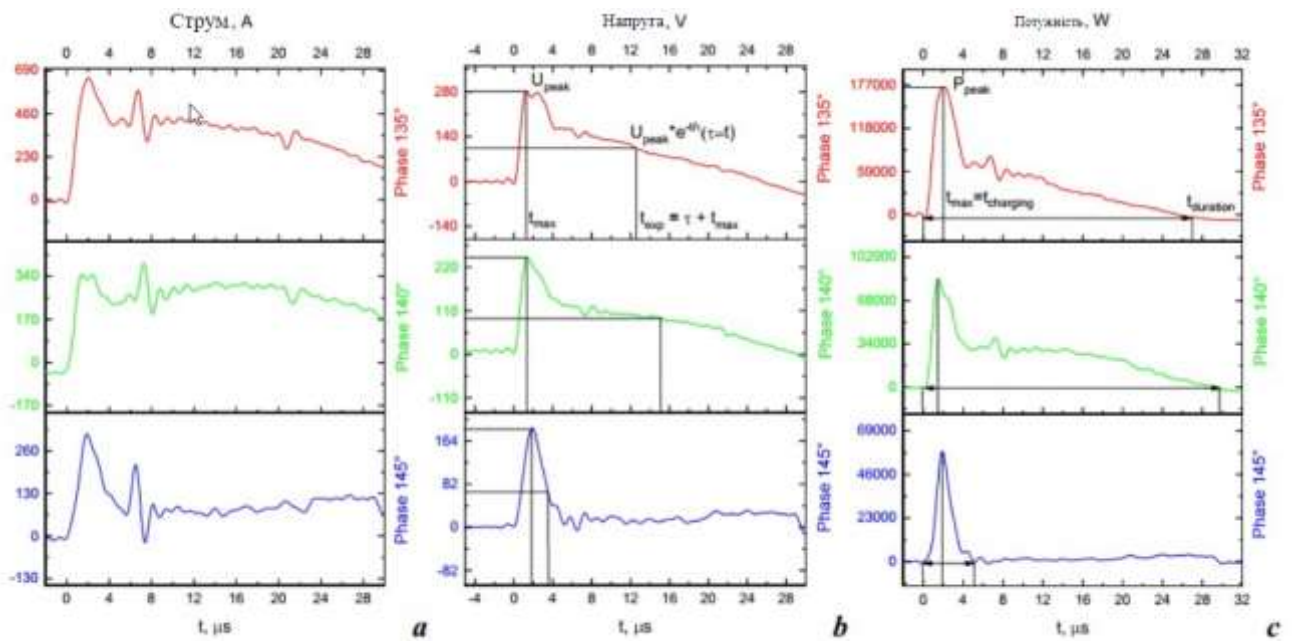


Рис. 2.3. Типові імпульси струму (а), напруги (б) і потужності (в) для змінних фаз керування

Можна спостерігати, що зниження фази призводить до збільшення пікових значень як струму, так і напруги, а отже, збільшення потужності імпульсу. У таблиці 2.1 представлені розраховані пікові значення струму, напруги та потужності.

Для визначення енергії, що подається в камеру під час перемикання тиристора, було здійснено інтегрування імпульсів потужності протягом всього тривалості цих імпульсів на кожній фазі. Виявлено, що підведена енергія зростає зі зменшенням фази керування. Також було проведено оцінку впливу збільшення енергії на електронну густину плазми підводного розряду.

2.2 Спектроскопія плазми електроіскрового підводного розряду між гранулами металів

Підводні розряди є одним зі способів отримання наночастинок провідних матеріалів, таких як золото, срібло, платина тощо. У процесі підводного розряду в середовищі відбувається розпад молекул на іони, а потім на атоми, які конденсуються, утворюючи наночастинок. Розмір таких частинок залежить від параметрів розряду, таких як потужність, напруга, інтенсивність струму тощо. Отримані наночастинок мають різні фізичні та хімічні властивості, що робить їх корисними для застосування в різних галузях, таких як каталіз, сенсорика, електроніка, медицина та інші.

Також, підводні розряди можуть бути використані для створення поверхневих покриттів з наночастинок на різноманітних матеріалах, що дає можливість підвищити їх фізико-хімічні властивості, такі як міцність, зносостійкість, електричну провідність тощо. Крім того, плазма підводного розряду може бути використана для очищення водних джерел від забруднень, оскільки при проходженні струму через воду утворюється різноманітна хімічна активність, що здатна знищувати забруднюючі речовини. Також плазма підводного розряду може бути використана для вирішення проблем з експлуатацією великих суден, зокрема, для зменшення опірності води і покращення маневреності [6].

Наночастинки срібла виявилися дуже корисними в багатьох галузях, завдяки своїм унікальним фізичним та хімічним властивостям. Наприклад, вони мають високу поверхневу енергію, що дозволяє їм легко взаємодіяти з біологічними об'єктами та іншими матеріалами. Крім того, наночастинки срібла мають антибактеріальну та антивірусну дію, що дозволяє їх використовувати в медицині для боротьби з інфекціями та запобігання їх поширенню.

Також, наночастинки срібла мають каталітичну активність, що дозволяє їх використовувати в каталізі хімічних реакцій. Вони також можуть бути використані як наноносії для доставки ліків, оскільки вони здатні проникати в клітини та тканини.

Крім того, наночастинки срібла можуть бути використані в електроніці для виготовлення електропровідних матеріалів та композитів, а також в оптиці для виготовлення оптичних датчиків та фотонічних матеріалів. Також вони можуть бути використані в пігментах та фотографічних матеріалах.

Отже, наночастинки срібла мають великий потенціал в багатьох галузях і продовжують застосовуватися для різних цілей.

Температуру збудження можна визначити за допомогою методу графіків Больцмана, використовуючи інтенсивність випромінювання та спектроскопічні дані відповідних спектральних ліній атомарного срібла. Цей метод дозволяє отримати інформацію про енергетичний рівень та температуру системи. Її можна визначити таким чином:

$$-\frac{E_k}{kT} = \ln \left[\frac{I_k^3}{g_l f_{lk}} \right] + C,$$

Де E_k – це енергія верхнього рівня спектрального переходу, k – це стала Больцмана, T – це температура збудження, I – інтенсивність випромінювання

спектральної лінії, λ – довжина хвилі спектральної лінії, g_i – статична вага нижнього рівня енергії, f_{ik} – сила коливань відповідного переходу, $C = \ln \left[\frac{m \Sigma}{2 \pi n h l e^7} \right]$, m – маса електрона, n – концентрація атомів на нижньому енергетичному рівні, h – стала Планка, l – довжина випромінюючого шару, e – заряд електрону.

Для прикладу на рис. 2.4 зображено спектр випромінювання плазми підводного розряду між гранулами срібла. На ньому можна чітко побачити атомні та іонні спектральні лінії срібла

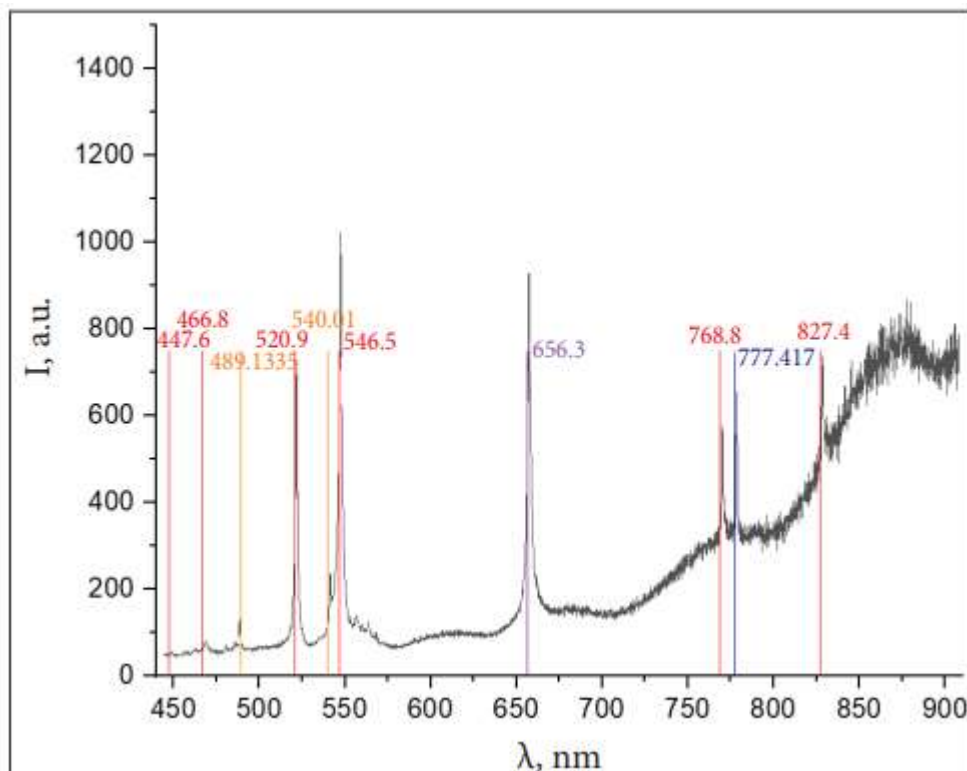


Рис. 2.4 Спектр випромінювання плазми підводного розряду між гранулами срібла.

Червоні криві – атомне стрібло Ag I; помаранчеві криві – іонне стрібло Ag II; фіолетова крива – H_{α} ; синя крива – спектральні лінії O I

Також, визначено електронну густину в плазмі з парами цинку за повною шириною на половині максимуму спектральних ліній атома цинку з довжиною хвилі 472,2 нм і 481,1 нм, використовуючи квадратичний ефект Штарка як домінуючий механізм розширення. Для цього спектральні лінії

були апроксимовані функцією Фойгта для деконволюції інструментальної функції спектрального приладу, яка прирівнювалась до гаусівської складової функції. Таким чином, ширина Штарка визначала компонент Лоренца. Типові значення електронної густини для кожного випадку наведені в таблиці 2.1 [6].

Таблиця 2.1 Пікові значення струму, напруги та потужності, розрахункова вхідна енергія та густина електронів у плазмі розряду на різних фазах керування

Фаза, °	$I_{\text{макс}}$, А	$U_{\text{макс}}$, V	$P_{\text{макс}}$, kW	E, J	N_e , m^{-3}
135	680	280	174	1.22	$1.5 \cdot 10^{23}$
140	340	244	85	0.74	$1.1 \cdot 10^{23}$
145	320	188	58	0.06	$5.5 \cdot 10^{22}$

Було виявлено, що електронна густина в розряді зростає зі зменшенням фази перемикавання (а саме збільшенням вхідної енергії). Цей факт дозволяє припустити, що зменшення фази в межах 145-135 градусів призводить до кращої ерозії матеріалу (зокрема цинку) і як наслідок більш ефективної генерації наночастинок у плазмі цих розрядів.

2.3. Дослідження методом тунельної спектроскопії електронних властивостей зразка.

Тунельна спектроскопія - це метод, який використовується для визначення різних характеристик зразка, зокрема густини електронних станів, шляхом вимірювання вольт-амперної характеристики (ВАХ) тунельного контакту між зразком та електродом, що знаходиться на іншому боці тунельного бар'єру.

У зв'язку зі значною інтенсивністю шумів під час вимірювань обмежилися вимірюванням вольт-амперної характеристики (ВАХ) в різних точках досліджуваного зразка. Проте, загалом тунельна спектроскопія передбачає отримання похідної $\frac{dI}{dV}$.

На розігріту, знежирену нержавіючу сталеву підкладинку нанесли колоїдний розчин з комплексами металів. Після випаровування розчину, було досліджено сухий залишок металів. Отримані такі ВАХ характеристики.

На рис. 2.3 та 2.4 наведені ВАХ в різних точках.

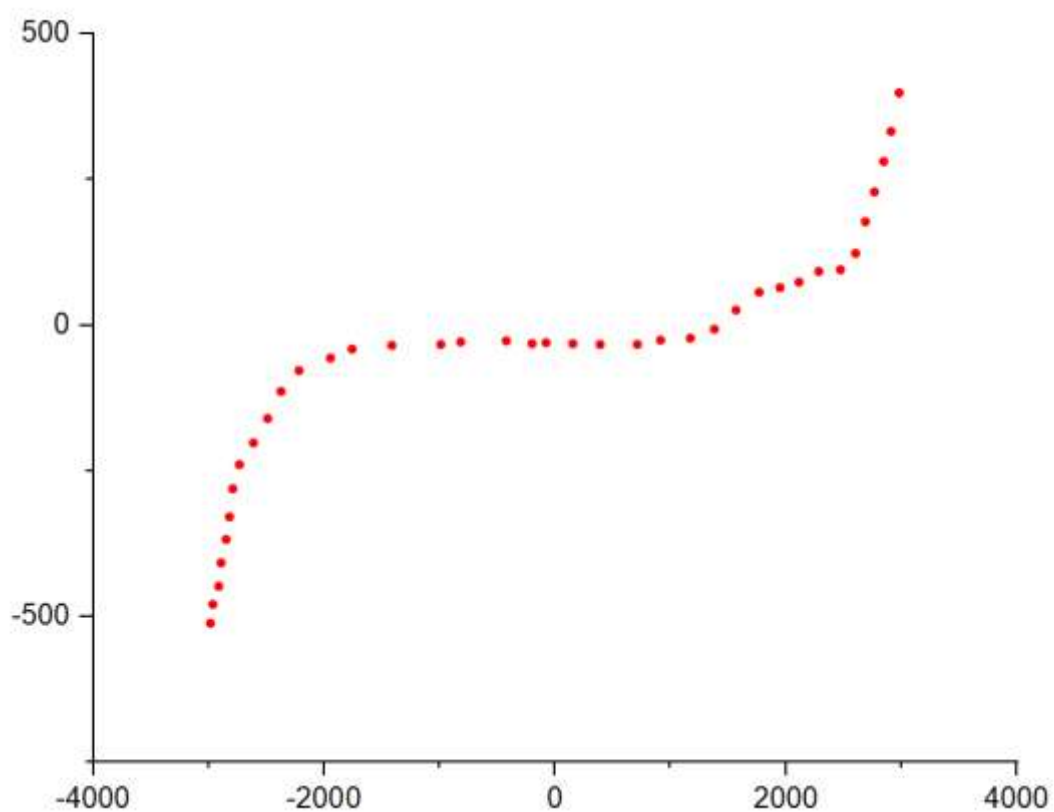


Рис 2.3. ВАХ отримана для поверхні зразку

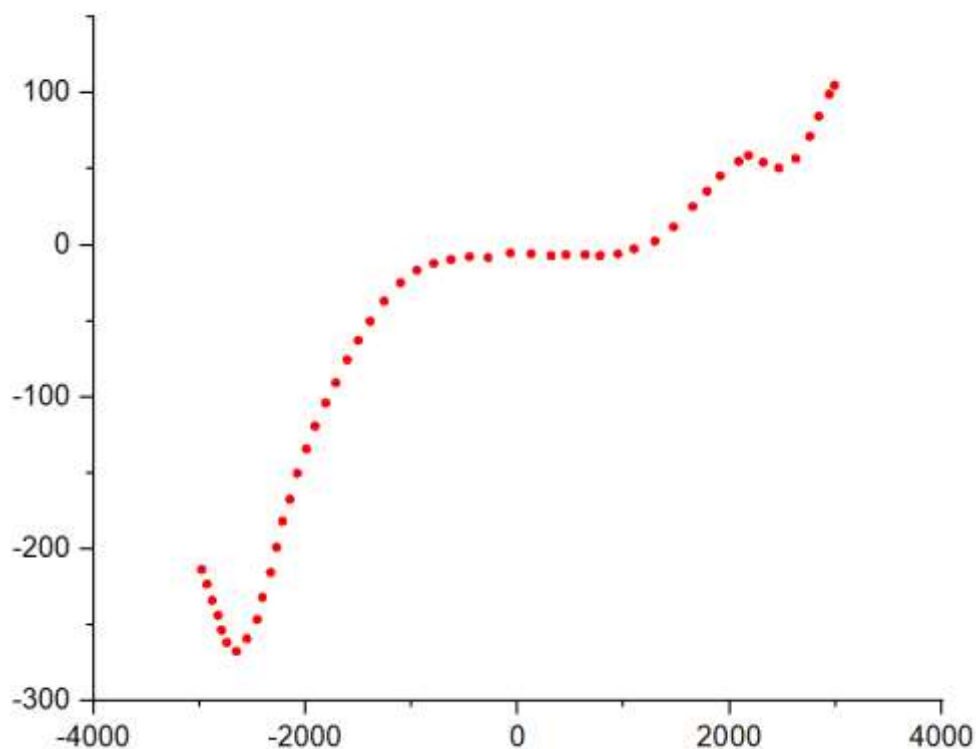


Рис 2.4. ВАХ отримана для поверхні зразку.

При дослідженні ВАХ для зразка можна спостерігати, що навколо рівня Фермі в діапазоні 2 еВ тунельний струм дорівнює нулю. Оскільки поверхня зразка була піддана впливу атмосферних умов, виникла окисна плівка, що призвела до появи напівпровідникових властивостей на поверхні.

ВИСНОВКИ

1. Синтез наночастинок металів у підводному розряді є ефективним методом отримання наноматеріалів з унікальними властивостями. Результати дослідження показали, що такий підхід дозволяє отримати наночастинки з добре контрольованими розмірами, формами та структурами.

2. Властивості отриманих наночастинок були оцінені за допомогою різних характеризуючих методів, таких як спектроскопія, мікроскопія та фізичні вимірювання. Встановлено, що наночастинки, синтезовані у

підводному розряді, мають високу чистоту, стабільність та специфічні фізико-хімічні властивості.

3. Поверхня зразку, в атмосферних умовах, набула напівпровідникових властивостей, з шириною забороненої зони порядку 2 eV.

4. Вплив різних параметрів процесу синтезу, таких як концентрація реагентів, температура, час реакції та характеристики електроду, був досліджений. Виявлено, що ці параметри мають суттєвий вплив на розмір, морфологію та структуру наночастинок.

5. Було досліджено можливості використання методів оптичної емісійної спектроскопії для діагностики плазми підводного розряду між різними металевими гранулами, зокрема сріблом та цинком, а також визначити ключові параметри плазми такого розряду, а саме температуру збудження та електронну густину.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Toward plasmonic solar cells: protection of silver nanoparticles via atomic layer deposition of TiO₂ / Standridge, Stacey D. and al // *Langmuir*. Vol. 25. No. 5. P. 2596–2600.
2. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes / Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. A. // *Chemical reviews*. 2005. Vol. 105, No.4. P. 1025–1102.
3. Alemu Negash. Optical Properties of Nanostructured Noble Metals and Their Emerging Applications // *Editorial Board 23*, Vol. 10, No. 1, P. 23–31.
4. Maier S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications* // Springer Science & Business Media. 2007
5. Залежність сенсорних властивостей наночастинок срібла від їхньої форми / Грігель В. А., Гончарук Д. О. та ін. // *Наук. вісник ЧНУ. Вип. 683: Хімія*. 2014. – С. 42–48.
6. Plasma spectroscopy of electric spark discharge between silver granules immersed in water / Ninyovskij V.V., Murmantsev A., Veklich A.M., Boretskij V.F., 2022. T. 68. Nr. 1. P. 107–114.
7. Investigation of plasma-activated synthesis process of nanoparticles in the underwater discharge between metal granules A. Murmantsev, V.V. Ninyovskij1, A.M. Veklich, V.F. Boretskij, K.G. Lopatko, 2022. P. 120.
8. Горячко А. М. Сканирующая зондовая микроскопия та спектроскопия / А. М. Горячко, С. П. Кулик, О. В. Прокопенко. – Київ: Видавничополіграфічний центр “Київський університет”, 2013. – 288 с.