

**ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ КОНКУРС  
СТУДЕНТСЬКИХ НАУКОВИХ РОБІТ**

**Напрямок «Електроніка»**

Студентська наукова робота

**СПЕКТРОСКОПІЯ ПЛАЗМИ ПІДВОДНОГО РОЗРЯДУ МІЖ ГРАНУЛАМИ  
МЕТАЛІВ**

**Шифр «Albedo»**

2023 р.

## ПЛАН

<b>АНОТАЦІЯ</b> .....	3
<b>1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	4
1.1 Особливості синтезу наночастинок металів плазмою підводного розряду.	4
1.2 Експериментальні методи генерації наночастинок металів .....	15
1.2.1 Розряд в рідкій фазі.....	16
1.2.2 Електроіскровий розряд між гранулами металів.....	17
<b>2. ОСНОВНА ЧАСТИНА</b> .....	18
2.1 Опис експериментальної установки.....	18
2.2 Результати та їх обговорення.....	21
2.2.1 Обробка спектру випромінювання плазми дугового розряду між латунними електродами .....	21
2.2.2 Обробка спектру випромінювання плазми підводного електричного розряду між гранулами цинку .....	23
2.2.3 Обробка спектру випромінювання плазми підводного електричного розряду між гранулами срібла .....	26
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	30
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	31
<b>ДОДАТОК</b> .....	33

## АНОТАЦІЯ

На сьогоднішній день стрімко розвиваються прикладні науки, з'являються нові, енергетично вигідніші, технології в промисловості і в сільському господарстві. Це створило попит на нові речовини й матеріали.

На зміну традиційним методикам отримання нових матеріалів прийшла методика синтезу наночастинок. Наноматеріали, утворені із синтезованих частинок, мають незвичайні хімічні й фізичні властивості, відтак їх використання дозволяє розробляти й використовувати нові технології. Зараз існують цілі переліки методик для синтезу наночастинок, та, не зважаючи на це, із кожним роком їх з'являється ще більше, бо синтез наночастинок є дуже перспективним у використанні, і для створення матеріалів зі спеціалізованими характеристиками важко підібрати альтернативу даним методикам.

Як було сказано, існує багато методів синтезу наночастинок. Серед них золь-гель метод, який для синтезу частинок використовує гідроліз і поліконденсацію в лужному чи кислому середовищі; метод надкритичних рідин, для яких зникає відмінність між рідиною і газом; кріохімічний метод, який використовує холодоагенти, метод синтезу за допомогою плазми підводного розряду тощо.

Генерація наночастинок внаслідок термічної дії плазми підводного розряду є одним із найпопулярніших методів синтезу таких матеріалів. Цей метод не вимагає занадто дорогого обладнання, є відносно простим в реалізації та безпечним для людини через відсутність викидів шкідливих речовин.

З метою вдосконалення методів одержання наночастинок із використанням підводного розряду необхідно контролювати параметри плазми, термічна дія якої викликає емісію речовини з матеріалу електроду. Одним із найрозповсюдженіших методів дослідження такої плазми є метод оптичної емісійної спектроскопії.

Тому метою цієї роботи є дослідження можливості застосування методів оптичної емісійної спектроскопії для визначення основних параметрів плазми підводного розряду між гранулами різних металів, зокрема цинку та срібла.

## 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Застосування плазмових технологій дозволяє синтезувати унікальні речовини та матеріали. Доволі широкий діапазон можливих застосувань має використання плазми підводного розряду, таких як: синтез металевих наночастинок і подальше їх використання (наприклад, для створення колоїдних розчинів для сільськогосподарських і промислових потреб), очищення води і ґрунту, антибактеріальна обробка, створення палива тощо. Існують різноманітні технології, які мають свої переваги й недоліки, але при цьому є доволі популярними у використанні. Саме таким методам присвячений даний розділ.

### 1.1 Особливості синтезу наночастинок металів плазмою підводного розряду

Розряди в рідинах є ефективними для синтезу наночастинок шляхом ерозії електродів. Механізмів, що відповідають за синтез наночастинок, є кілька залежно від вибору параметрів процесу. Вони визначають розмір, форму, склад і структуру отриманих частинок.

Існує два основних способи створення розряду постійного струму (DC) у рідині для синтезу наночастинок. Можна використовувати генератор напруги (зазвичай нижче 1 кВ), яка прикладається до двох електродів [1]. При цьому розряд реалізується, коли розрядний проміжок збільшується або внаслідок ерозії матеріалу, або внаслідок механічного поділу.

Застосування високовольтних розрядів (зазвичай понад 1 кВ) дає можливість створення пробою при коротких проміжках (тобто, як правило, від 100 мкм до 1 мм, залежно від використовуваної діелектричної рідини) [1]. Якщо один електрод є ізольованим, можна також використовувати збудження змінним або радіочастотним (РЧ) струмом.

Існує велике розмаїття експериментальних конструкцій реакторів (рис. 1.1) [1]. Використовується відносно проста схема експериментального устаткування: джерело живлення, два електроди та ємність з рідиною. Використовують джерела живлення постійного, змінного (низькочастотного),

радіочастотного, мікрохвильового, однополярного імпульсного розряду або біполярного імпульсного розряду. Електродами можуть бути штифти, пластини або навіть гранули матеріалів. Для запобігання дрейфу частинок із зони розряду використовують посудини в формі циліндра або конуса. Крім того, можливе застосування ультразвукових хвиль, при цьому для полегшення умови створення електричного пробою та змішування обробленого розчину використовують вібрацію одного з електродів.

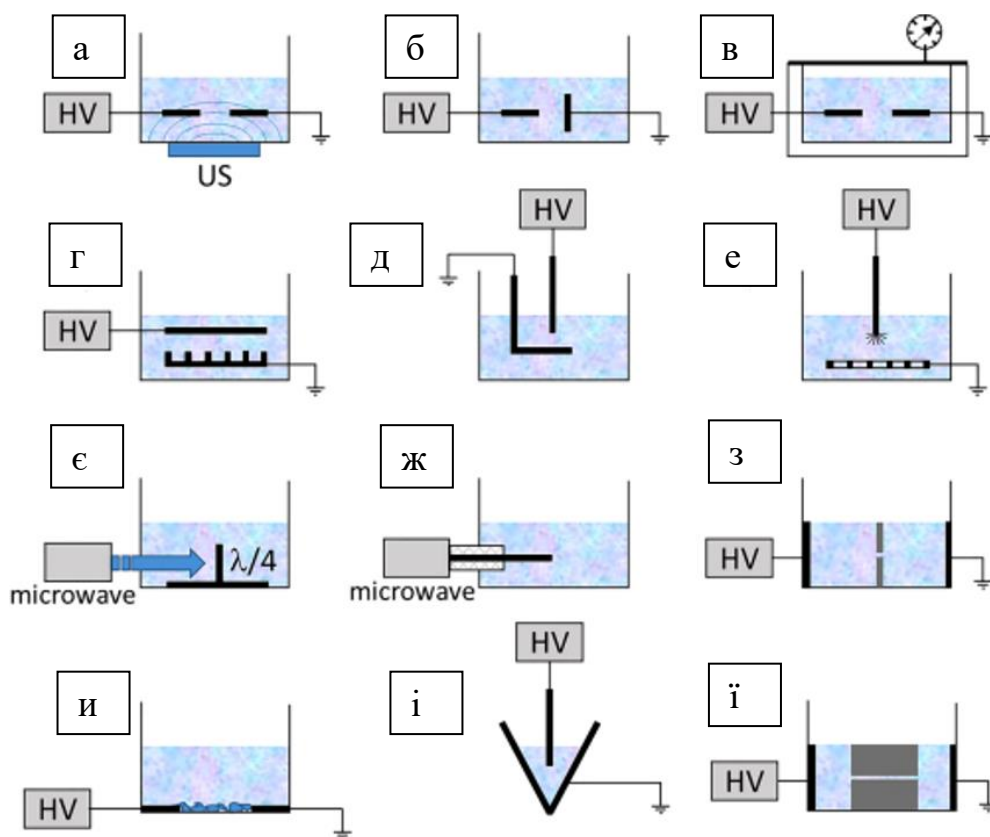


Рисунок 1.1 – Типові схеми організації схеми підводних розрядів: іскровий розряд «штифт-штифт» із використанням ультразвуку а), «штифт-пластина» б), надкритичні або криогенні рідини в), «багатоштирова пластина-пластина» г), імпульсна дуга з вібруючим електродом д), «щітка-пластина» е), мікрохвильовий розряд з чвертьхвильовою антеною є), мікрохвильовий розряд з коаксіальною лінією ж), діафрагмований розряд з), іскровий розряд між гранулами металів и), реактор типу «лійка» і), капілярний розряд і) [1]

Розрядна плазма, яка генерується в рідинах, зазвичай близька до рівноваги, досягнення якої займає лише кілька наносекунд. Типові значення параметрів плазми та розряду такі [1]:

- Електронна густина  $N_e = 10^{18}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;
- Початковий тиск  $P_0 \approx 100-1000$  бар;
- Температура заселення  $T_e < 1$  еВ;
- Струм  $I \sim 1-10$  А.

Часову еволюцію розряду під час синтезу наночастинок з використанням зазначених вище схем організації розрядів можна охарактеризувати наступним чином [1].

Під час передпробійної фази до утворення розрядної плазми, у рідину вводяться заряди (електрони, іонні пари протилежних зарядів), які інжектуються з поверхні електродів або навіть у самій рідині [1]. Така інжекція зарядів викликає електрогідродинамічний рух рідини, що може призвести до турбулентних потоків. Після запалювання розряду, при досить високій розсіяній потужності може утворюватись ударна хвиля. Струм протікає через межу розділу електрод–рідина. Таким чином утворюється іонізований канал, який перетинає міжелектродний проміжок, як правило, за кілька наносекунд для субміліметрових розмірів, і є схожим на стримери в діелектричних бар'єрних розрядах. Коли канал досягає заземленого електрода, напруга стрибкоподібно спадає із перетворенням розряду в дуговий. Електроди під час контакту з термічною плазмою дугового розряду починають плавитися через кілька сотень наносекунд з подальшим виділенням парів матеріалу, які синтезуються шляхом конденсації у вигляді наночастинок. Залежно від умов можуть бути залучені й інші процеси ерозії, що призводять до утворення наночастинок різних розмірів. Далі отримані синтезовані частинки потрапляють в оточуючу рідину.

В основному, найбільша частина енергії, яка забезпечується джерелом живлення, використовується для генерації розрядної плазми (~95%) [1]. Лише

~1% від загальної енергії витрачається на ерозію електродів, тоді як бульбашка розсіює кілька відсотків (~5%). Кількість енергії, що витрачається на ударну хвилю, незначна (< 0.1%). Звичайно, на ці показники впливає тип використовуваного розряду, величина розрядного каналу, природа рідини тощо.

Авторами роботи [2] для реалізації розряду у воді розроблено та використано магнітний імпульсний компресор, електрична схема якого наведена на рис. 1.2.

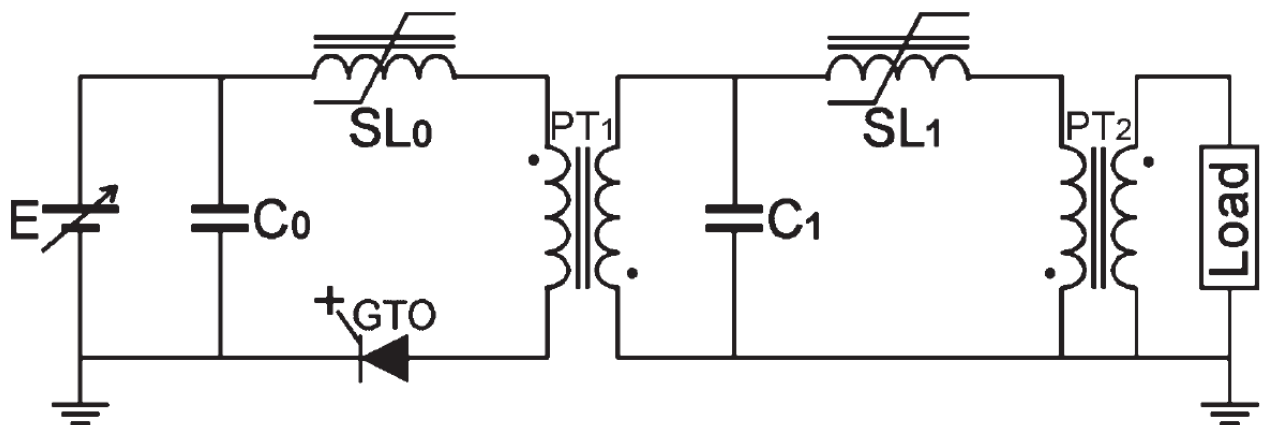


Рисунок 1.2 – Еквівалентна схема магнітного імпульсного компресора [2]

В схемі (рис. 1.3) для створення розряду використовували електроди «вістря-площина», які були занурені у водопровідну воду (провідність – 250 мкСм/см). Радіус кривизни вістря становив 30 мкм. Такий електрод, за винятком вістря, покривали поліетиленовим ізолятором для підсилення напруженності електричного поля навколо вістря.

У дослідах відстань між вістрям і плоским електродом фіксували 100 мм. Розроблений імпульсний магнітний компресор підключали до електродів, а конденсатор  $C_0$  (рис. 1.2) заряджали до 2,0, 2,8 або 3,5 кВ.

Прикладену напругу та струм розряду через проміжок між голкою і площиною електродів вимірювали за допомогою дільника напруги та трансформатора струму, відповідно. Осцилограф реєструє часові діаграми струму та напруги. Для спектроскопічних вимірювань випромінювання плазми підводного імпульсного розряду в околі вістря реєстрували оптичним

багатоканальним аналізатором із залученням збиральної лінзи ( $f = 100$ ) та кварцового волокна.

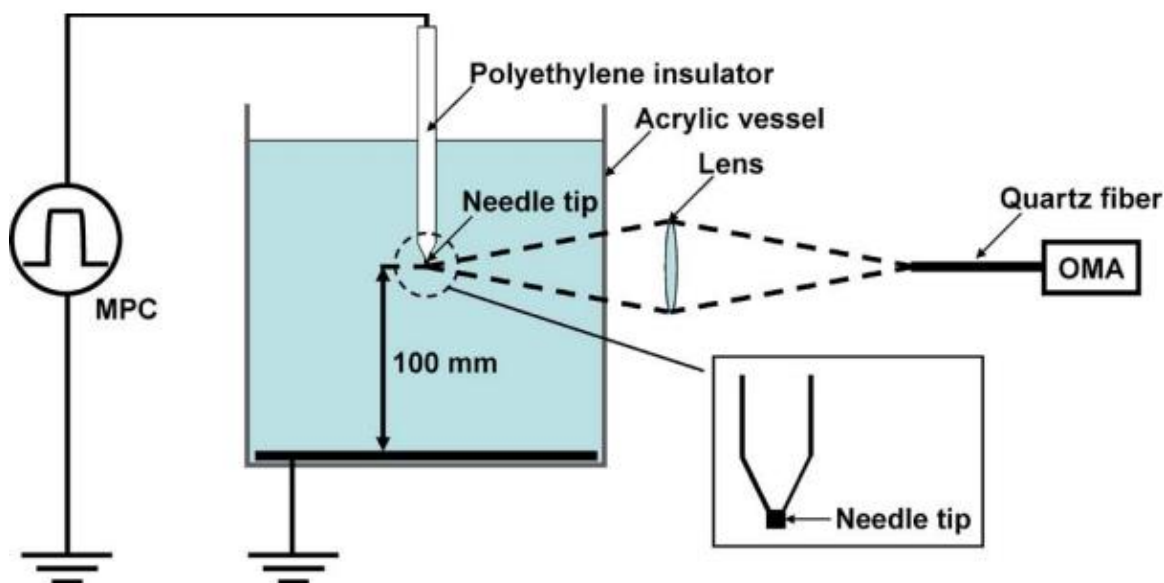


Рисунок 1.3 – Схема експериментальної установки [2]

Оптична емісійна спектроскопія є оптимальним методом діагностики для отримання параметрів плазми, таких як її склад, температура та електронна концентрація. У роботі [2] температуру заселення та електронну концентрацію плазми підводного розряду визначали на основі двох спектроскопічних методів. А саме, температуру плазми визначали методом діаграм Больцмана, а концентрацію електронів – з ширини лінії  $H_{\alpha}$  у припущенні, що домінуючим механізмом розширення цієї лінії є ефект Штарка.

Реєстрували чотири спектральні лінії випромінювання атомів міді, матеріалу вістря (анода), які використані для розрахунку температури плазми. За оцінками авторів, розширення, спричинене ефектом Доплера при температурі плазми 15 000 К становить менше ніж 0,1 нм і ним можна знехтувати.



На рис. 1.4 показані часові залежності концентрації електронів у плазмі підводного розряду і форми прикладеної напруги та імпульсів струму розряду між електродами "вістря-площина" для різних значень прикладених напруг.

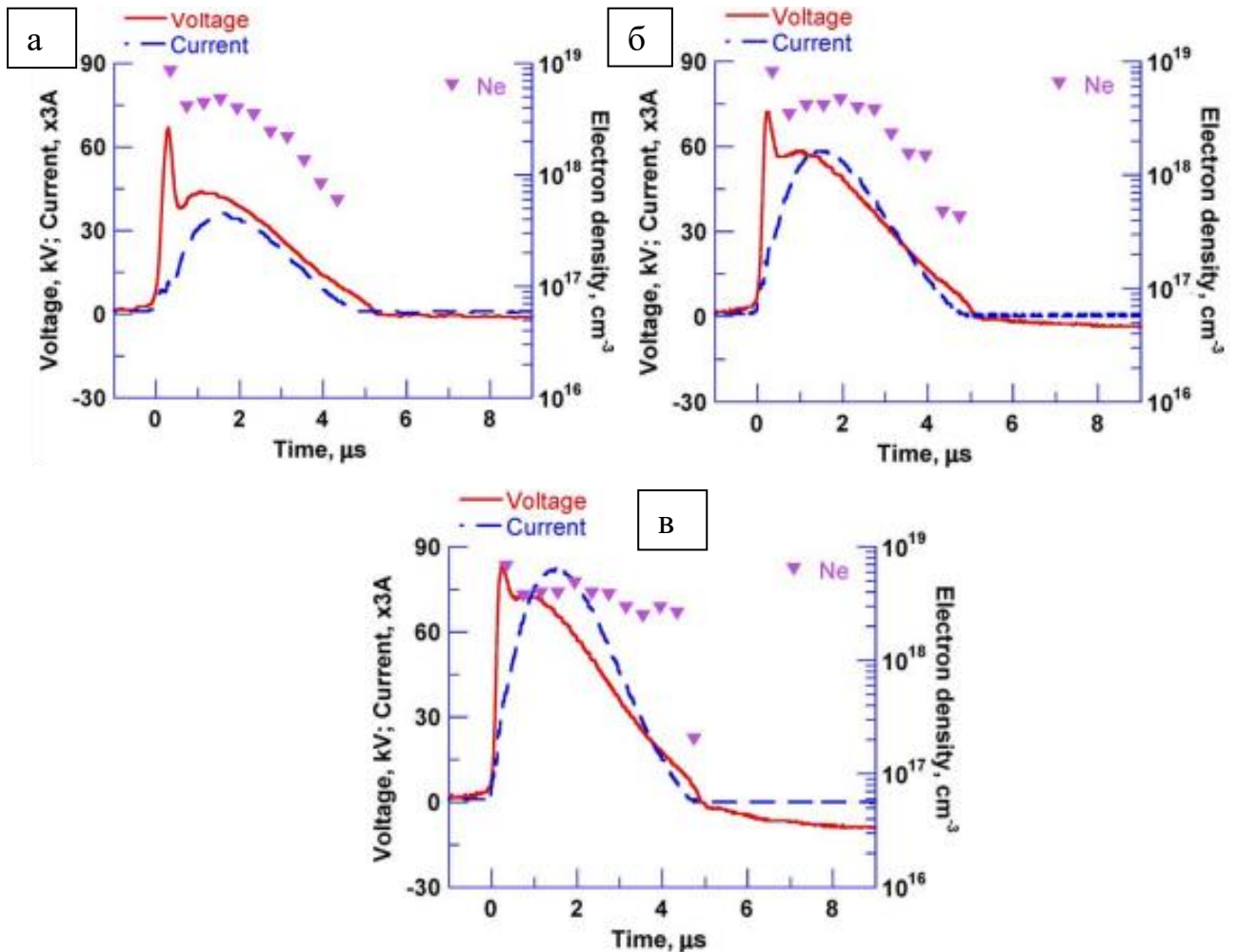


Рисунок 1.4 – Часові залежності електронної концентрації в плазмі підводного розряду для трьох значень прикладених до електродів напруг: 67 кВ (а), 72 кВ (б), 82 кВ (в) [2]

Можна побачити, що для всіх значень прикладеної напруги електронна концентрація у розрядній плазмі, локалізованій навколо вістря, перевищувала  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  під час початкової фази розряду ( $< 4 \text{ мкс}$ ), а надалі вона швидко зменшувалась зі зменшенням напруги та струму розряду. Це означає, що прикладена до електрода напруга суттєво не впливає на температуру та концентрацію електронів у плазмі розряду у воді.

В роботі [3] дренажну воду з ємкості для рослин опромінювали плазмою та переробляли для зрошення рослин з метою покращення швидкості росту за рахунок постачання рослинам поживних речовин та інактивації бактерій у ґрунті. Воду обробляли один раз на день з дренажного басейну та додавали до ґрунту в ємкості. Для створення підводного розряду використовувався імпульсний магнітний генератор.

Для вирощування багатьох видів овочів та фруктів широко використовується гідропоніка, в якій штучні поживні розчини використовуються як добрива, що покращують темпи росту сільськогосподарської продукції. Поживні розчини, що використовуються для росту рослин у теплицях, багаті іонами, такими як  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca_2^+$ ,  $Mg_2^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$  та  $SO_4^-$  [4]. Завдяки цьому дренажні поживні розчини, що використовуються в теплицях, мають відносно високі концентрації поживних іонів, і тому їх можна використовувати повторно для збереження добрив та запобігання забрудненню джерел води небажаними іонами, такими як нітрати та дигідрофосфати [5].

Однією з основних проблем, що виникають при переробці дренажних розчинів у ґрунтових та/або штучних ґрунтових культурах, є експоненціальне збільшення концентрації патогенних бактерій, таких як агробактерія, борошниста роса та фузаріоз. Крім того, надлишкове накопичення  $Na^+$ ,  $Cl^-$  та інших поживних іонів у поливній воді також є серйозною проблемою [6]. У таких випадках для зменшення захворюваності патогенними грибами та бактеріями в кореновому середовищі їх необхідно інактивувати у дренажному розчині. Крім того, для зменшення накопичених концентрацій  $Na^+$  та  $Cl^-$  початкові концентрації іонів у штучному добриві необхідно зменшити. Підводний розряд є ефективним методом для вирішення таких проблем, оскільки розряд напрацьовує хімічно активні елементи, такі як атомарний кисень (O), озон ( $O_3$ ) та гідроксильні радикали (OH), які інактивують патогенні гриби та бактерії. Окрім того, однією з вихідних речовин під час застосування підводного розряду є азотна кислота, яка діє як добриво [4].

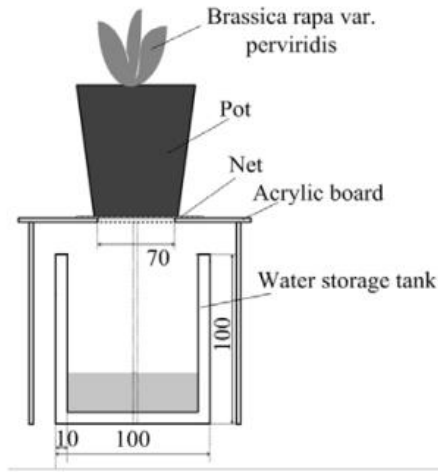


Рисунок 1.5 – Схема установки для культивації [3]

На рис. 1.5 показана схема установки, яка використовується для вирощування рослин. Ємність для рослин встановлювали на підставку висотою 10 см. *Brassica rapa var. perviridis* (пекінська капуста), вирощена у ємності, наповненій штучним ґрунтом, використовувалась як зразок.

Схема плазмового реактора, що використовується для очищення дренажної води, наведена на рис. 1.6.

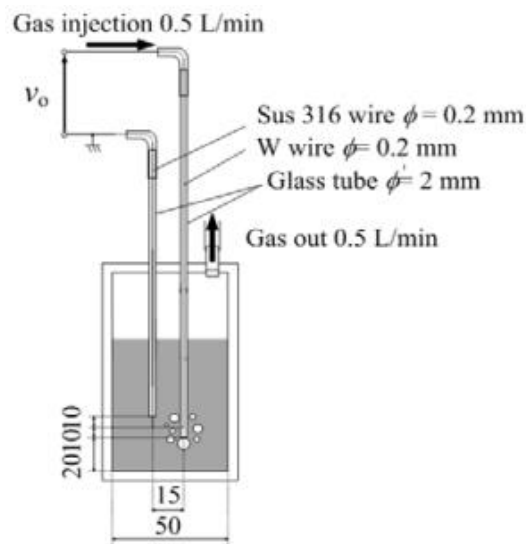


Рисунок 1.6 – Схема реактора [3]

Повітря впорскували у воду за допомогою скляної трубки, розміщеної на кришці. У цій трубці розміщений вольфрамовий дріт діаметром 0,2 мм, який

використовувався як високовольтний електрод для утворення розрядної плазми в дренажній воді. Ця вода переливалася у плазмовий реактор, а потім оброблялася опроміненням плазми. Власне розрядна плазма утворювалась у скляній трубці та у бульбашці повітря, яка вводилася у воду через скляну трубку. Високовольтна напруга імпульсного магнітного генератора прикладалась до електрода, розташованого у скляній трубці, як показано на рис. 1.7. Зарядний пристрій заряджав конденсатор  $C_0$ , енергія якого через імпульсний трансформатор PT передавалася в конденсатор  $C_1$ . Для скорочення ширини імпульсу вихідної напруги ( $v_0$ ) використовувалась система котушок індуктивності ( $SI_1, SI_2, SI_3$  і  $SI_4$ ) та конденсаторів ( $C_2$  і  $C_3$ ) з паралельним підключенням  $SI_3$  та  $C_3$ .

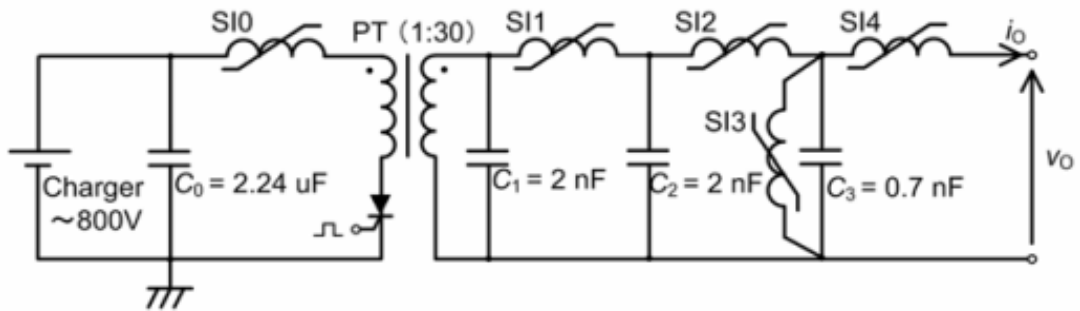


Рисунок 1.7 – Схема імпульсного магнітного генератора [3]

Вплив опромінення плазми у дренажній воді на швидкість росту *Brassica rapa var. perviridis* оцінювали за кількістю сухої маси та еволюцією довжини листа в часі.

В ході роботи встановлено, що розмір листя рослин збільшувався із опроміненням плазмою, змінюючись із часом опромінення. Суха маса також збільшилася у результаті 10 та 20 хвилин опромінення плазми, відповідно.

Кількість бактерій зменшується із застосуванням плазмового опромінення у дренажній воді. Ці результати вказують на те, що опромінення дренажної води плазмою є ефективним для інактивації бактерій не тільки у дренажній воді, але й у ґрунті, заповненому ємностями для вирощування.

За рахунок введення в рідину бульбашок газу, які вводяться ззовні, може бути досягнуто підвищення ефективності процесу генерації наночастинок [7].

Спостерігаються два типи бульбашкового розряду: прямий бульбашковий розряд з синхронним початком іскрового розряду всередині бульбашки та уповільнений бульбашковий розряд, коли іскровий розряд відбувається через час затримки, як правило, в кілька мікросекунд.

У роботі [7] досліджено імпульсний плазмовий розряд у висхідних бульбашках газу між системою електродів «штифт-пластина». Проведено та порівняно вимірювання властивостей плазми в газах гелію, аргону та азоту у воді різної електропровідності. Також ці результати порівнюються з вимірюваннями за відсутності бульбашок.

Електричний бульбашковий розряд створюється всередині циліндричної камери з нержавіючої сталі. Розряд спостерігається через кругле кварцове вікно. Система електродів «штифт-пластина» занурена у воду з симетричною віссю горизонтально на однаковій висоті. Обидва електроди з нержавіючої сталі були встановлені на ПВХ-тримачі, які ізолювали електричні з'єднання від води. Для запобігання деформації по краях електрода-пластини, його разом з тримачем заземлювали і покривали ізоляційним клеєм. Електрод-штифт був спрямований до центру електрода-пластини.

Імпульсний блок живлення налаштований для генерації негативних високовольтних імпульсів. Схема використовуваного джерела живлення та камери представлена на рис. 1.10. Високовольтні імпульси утворюються тригерною схемою тригatrona, яка керується тиристорним перемикачем. Кілька бульбашок утворюються шляхом протікання газу через скляний фільтруючий диск, розташований під зануреними електродами.

Використовуючи експериментальну установку (рис. 1.10), досліджувалась плазма розрядів всередині бульбашок гелію, аргону та азоту, які піднімаються в дистильованій воді або розчині  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Значення напруги в імпульсі встановлювали на рівні 10, 15 або 20 кВ. Також проводилися вимірювання без бульбашок в обох рідинах для відповідних амплітуд напруги.

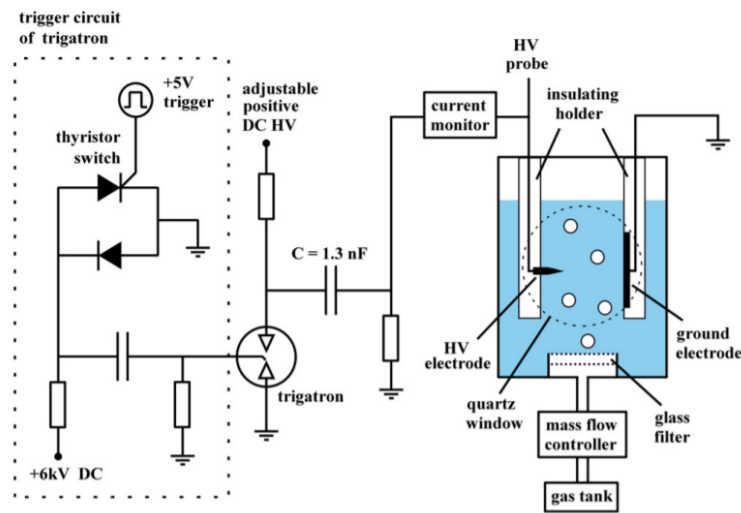


Рисунок 1.10 – Експериментальна установка для утворення електричного розряду в бульбашках [7]

Розряд між системою електродів «штифт-пластина» в рідині починається з утворення і поширення стримера з електрода-штифта у напрямку до електрода-пластини. Кількість стримерів, їх швидкості та структура залежать від характеристик експериментальної установки, а також від прикладеної форми напруги. Під час поширення стример кілька разів розпадається на дочірні. Коли одна з гілок досягає електрода-пластини, між електродами утворюється провідний канал і починається дуговий або іскровий розряд. Оскільки форми напруги та струму на першій фазі утворення плазми при уповільненому бульбашковому розряді подібні до тих, що у розряді без бульбашок, можна зробити припущення, що утворення і поширення стримерів є також подібним [7].

Використовуючи це припущення, можна пояснити різницю між прямим і уповільненим розрядом бульбашок наступним чином. При уповільненому бульбашковому розряді у момент розряду в безпосередній близькості до осі симетрії електродної системи немає бульбашок. Тому запалювання розряду відбувається тільки через розчин. Однак, якщо бульбашка знаходиться не дуже далеко від електродів, одна або кілька гілок стримера будуть контактувати з поверхнею бульбашки під час його утворення. Залежно від провідності рідкого

середовища та природи газу ця гілка стримера буде поширюватися всередині бульбашки або вздовж її поверхні. Через час затримки  $\Delta t$  в кілька мікросекунд стример досягає електрода-пластини. Оскільки цей новий провідний канал між електродами має менший електричний опір після його розширення, виникає другий пробій, тобто затримка розряду бульбашок. При прямому бульбашковому розряді, навпаки, симетрична вісь електродної системи розташована частково всередині бульбашки в момент подачі імпульсу напруги на електроди. Тому ніякої затримки до моменту пробою не спостерігається.

З огляду представлених робіт можна зробити висновок, що на сьогоднішній день існує широке розмаїття організацій підводних розрядів, задачею яких є генерація наночастинок. Природним є те, що для покращення характеристик і властивостей розчинів з наночастинками необхідно досліджувати безпосередньо процеси, які відбуваються при утворенні наночастинок. Найбільш придатним підходом до такого дослідження є оптична емісійна спектроскопія. З одного боку, цей метод дозволяє з достатньою точністю отримати основні параметри плазми, такі як температура та електронна концентрація, які характеризують процеси утворення наночастинок. З іншого боку, така техніка не збурює плазму і не може впливати на властивості отриманого продукту.

## **1.2 Експериментальні методи генерації наночастинок металів**

У даній роботі розроблено три типи електророзрядних реакторів з різною конфігурацією електродів для створення колоїдних розчинів біогенних металів та водних розчинів, активованих плазмою. Вони включають електричний розряд безпосередньо в рідкій фазі, підводний розряд між металевими гранулами та розряд при контакті з рідиною. Останній тип розряду може бути ефективним для модифікації поверхні частинок і може бути використаний для покращення таких властивостей наночастинок, як розчинність і біосумісність. При цьому склад розчинника є вирішальним фактором, що впливає на зміну поверхні наночастинок [8].

Принципові схеми цих реакторів наведені на Рис. 1.11. У всіх випадках плазма створюється при атмосферному тиску, існує в нерівноважному стані та містить різні високоактивні речовини, які добре підходять для обробки та живлення рослин [8].

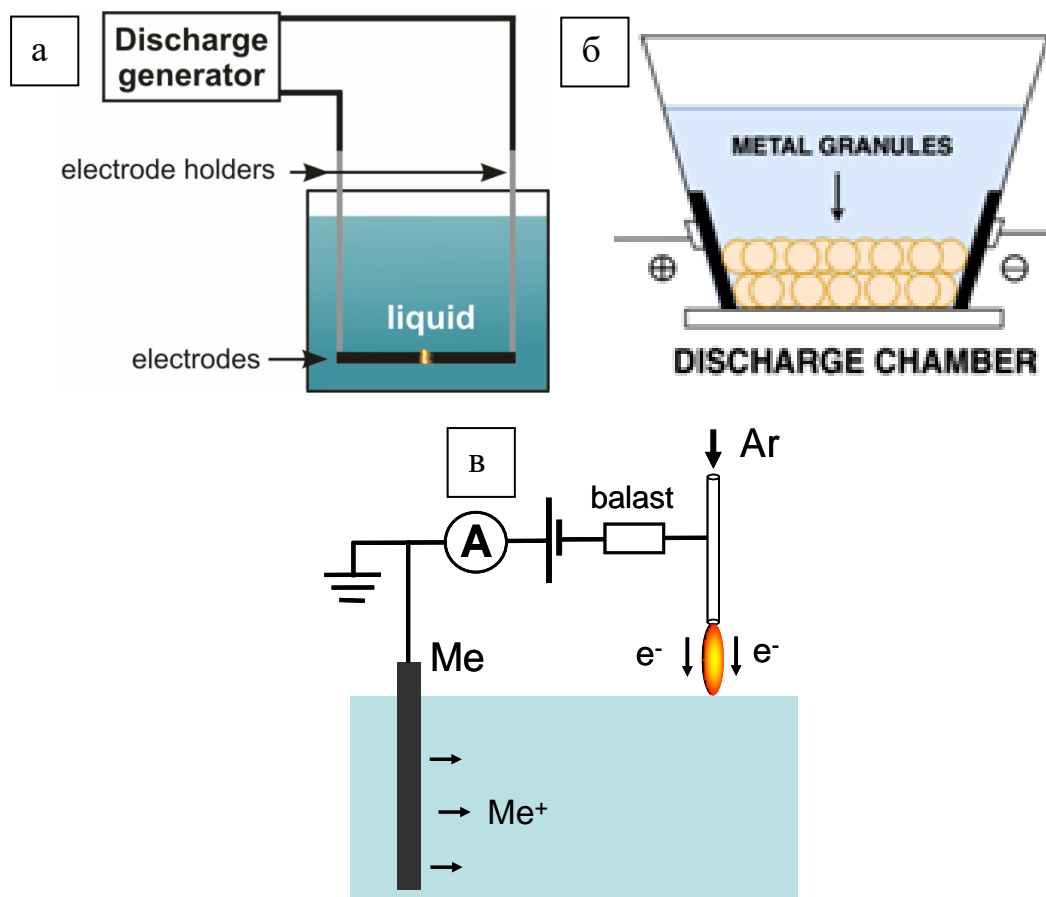


Рисунок 1.11 – Принципові схеми конструкцій розрядних реакторів, використаних в експериментах: а) розряд безпосередньо в рідкій фазі, б) підводний розряд між гранулами металів та в) розряд у контакті з рідиною [8]

### 1.2.1 Розряд в рідкій фазі

Основними характеристиками установки для генерації розряду під шаром рідини є висока напруга 11 кВ, амплітуда струму 17 А, частота повторення 100 Гц, тривалість одиничного імпульсу розряду 50 мкс, оптимальна відстань між електродами 0,3-0,5 мм. Крім того, установка містить механічні



маніпулятори для переміщення електродів і підтримки постійної відстані між електродами, система подачі газу і відкачування робочої рідини, блок управління вимірюваннями параметрів розряду [8].

### **1.2.2 Електроіскровий розряд між гранулами металів**

Колоїдні розчини частинок металу отримували шляхом об'ємної електроіскрової деструкції металевих гранул. Цей метод полягає в одночасному утворенні іскрових каналів у контактах між гранулами металів, зануреними у рідину (див. рис. 1.12).



Рисунок 1.12 – Зображення розрядів під час прикладання напруги до електродів розрядної камери (вид зверху)[8]

Для генерації розрядів використовували спеціально імпульсне джерело живлення, реалізоване на однофазному мостовому випрямлячі.

## 2. ОСНОВНА ЧАСТИНА

### 2.1 Опис експериментальної установки

Дослідження плазми підводного розряду між гранулами металу проводиться безпосередньо в розрядній камері, спеціально розробленій для синтезу колоїдного розчину з наночастинками металу (рис. 2.1).

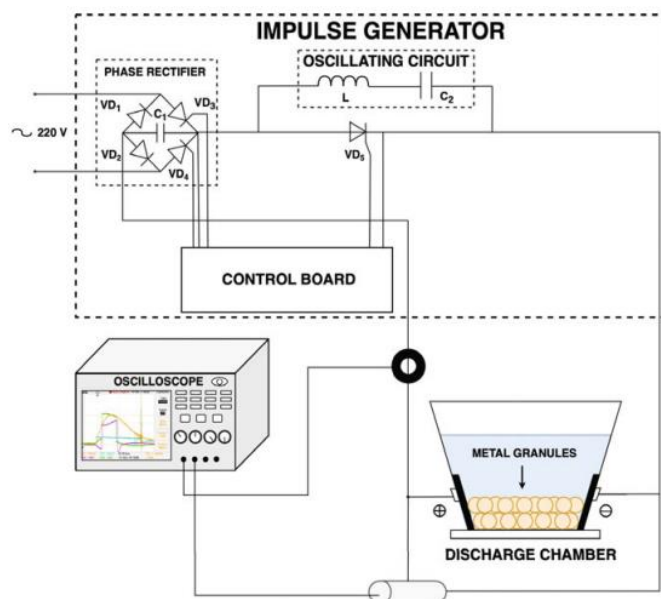


Рисунок 2.1 – Експериментальна схема для дослідження імпульсного підводного електричного розряду [9]

Розряди запалюються імпульсним генератором, який живиться від однофазної напруги 220 В, між гранулами металів, зануреними у воду всередині камери. Силові діоди VD1 і VD2, тиристори VD3 і VD4 та ємність C1 (регульована від 25 до 650 мкФ) використовуються як випрямляч з керованою фазою. Випадкове перемикання мікророзрядів між різними парами гранул здійснюється за рахунок імпульсної напруги на виході тиристора VD5. Реєстрація електричних параметрів може здійснюватися за допомогою дільника напруги, котушки Роговського та осцилографа.

Спостереження та реєстрація випромінювання проводилися через кварцове вікно, яке встановлювалося у стінку розрядної камери. Реєстрація спектрів випромінювання підводної плазми розряду при імпульсі струму до 150 А

забезпечується спектрометром Solar LS SDH - IV у спектральному діапазоні 440 – 910 нм. Спектральна чутливість (рис. 2.2) такого пристрою калібрувалась за допомогою лампи розжарювання з вольфрамовою стрічкою і враховувалась під час спектроскопічної обробки.

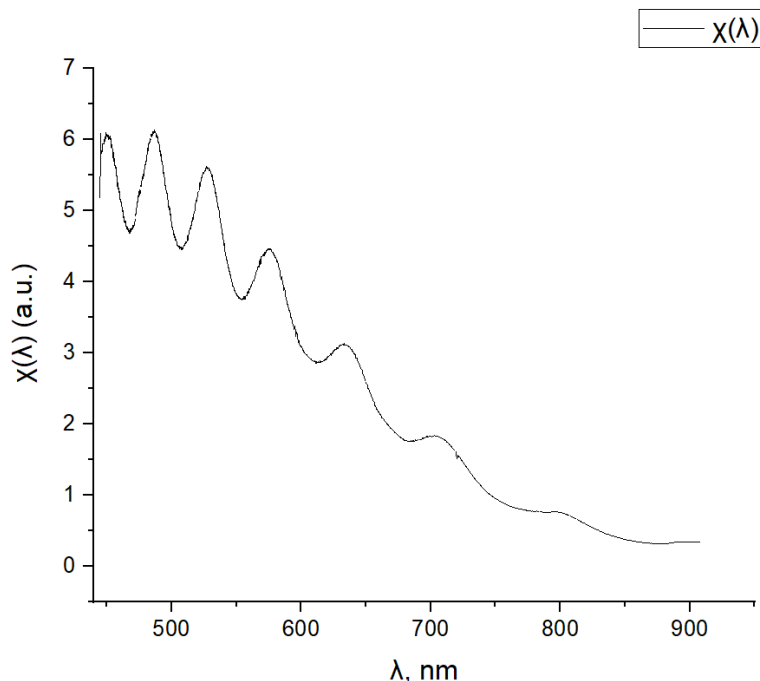


Рисунок 2.2 – Спектральна чутливість спектрометра [9]

Температуру плазми (температуру заселення) підводного розряду визначали методом діаграм Больцмана з використанням інтенсивності випромінювання спектральних ліній таким чином [9]:

$$\ln \left( \frac{I_i \lambda_i}{A_i g_i} \right) = - \frac{E_i}{k_B T}, \quad (1)$$

де  $I_i$ ,  $\lambda_i$ ,  $A_i$ ,  $g_i$  та  $E_i$  – інтенсивність випромінювання відповідної спектральної лінії, її довжина хвилі, ймовірність переходу з верхнього на нижній рівень, статистична вага та енергія верхнього рівня відповідно,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура заселення.

У випадку дослідження плазми підводного розряду між гранулами срібла визначали температуру заселення методом відносних інтенсивностей за формулою [10]:

$$T[K] = \frac{E_2 - E_1}{k_B \ln \left[ \frac{I_1 A_2 g_2 \lambda_1}{I_2 A_1 g_1 \lambda_2} \right]}, \quad (2)$$

де  $E_{1,2}$  – енергії верхніх рівнів спектральних ліній іонів,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура заселення,  $I_{1,2}$  – інтенсивності спектральних ліній іонів,  $\lambda_{1,2}$  – відповідні довжини хвилі,  $g_{1,2}$  – статистичні ваги верхнього енергетичного рівня,  $A_{1,2}$  – ймовірності переходу з верхнього рівня.

Електронну концентрацію такої плазми визначали за FWHM (повна ширина на половині максимуму) спектральної лінії  $H_\alpha$ , розширеної внаслідок лінійного ефекту Штарка. Залежність концентрації електронів від FWHM для цієї лінії визначається як [9, 11]:

$$N_e [\text{м}^{-3}] = 10^{23} \times (\Delta\lambda[\text{нм}]/1.098)^{1.47135}, \quad (3)$$

де  $\Delta\lambda$  - ширина Штарка спектральної лінії.

Окрім того, концентрація вимірювалася ще за FWHM спектральних ліній Zn I (472,216 нм і 481,053 нм), розширених внаслідок квадратичного ефекту Штарка. Концентрація електронів для цього випадку знаходиться із такого рівняння [12, 13]:

$$N_e [\text{м}^{-3}] = \Delta\lambda[\text{нм}] \times 10^{23} / \omega[\text{нм}], \quad (4)$$

де  $\Delta\lambda$  – штарківська ширина спектральної лінії,  $\omega$  – коефіцієнт пропорційності для відповідної спектральної лінії.

Функція Фойгта використовувалася для апроксимації спектральної лінії для визначення як інтенсивності випромінювання, так і FWHM.

## 2.2 Результати та їх обговорення

### 2.2.1 Обробка спектру випромінювання плазми дугового розряду між латунними електродами

З метою апробації методів спектроскопічної діагностики плазми з домішками парів латуні зареєстровано і досліджено емісійний спектр випромінювання плазми електродугового розряду між латунними електродами (рис. 2.3).

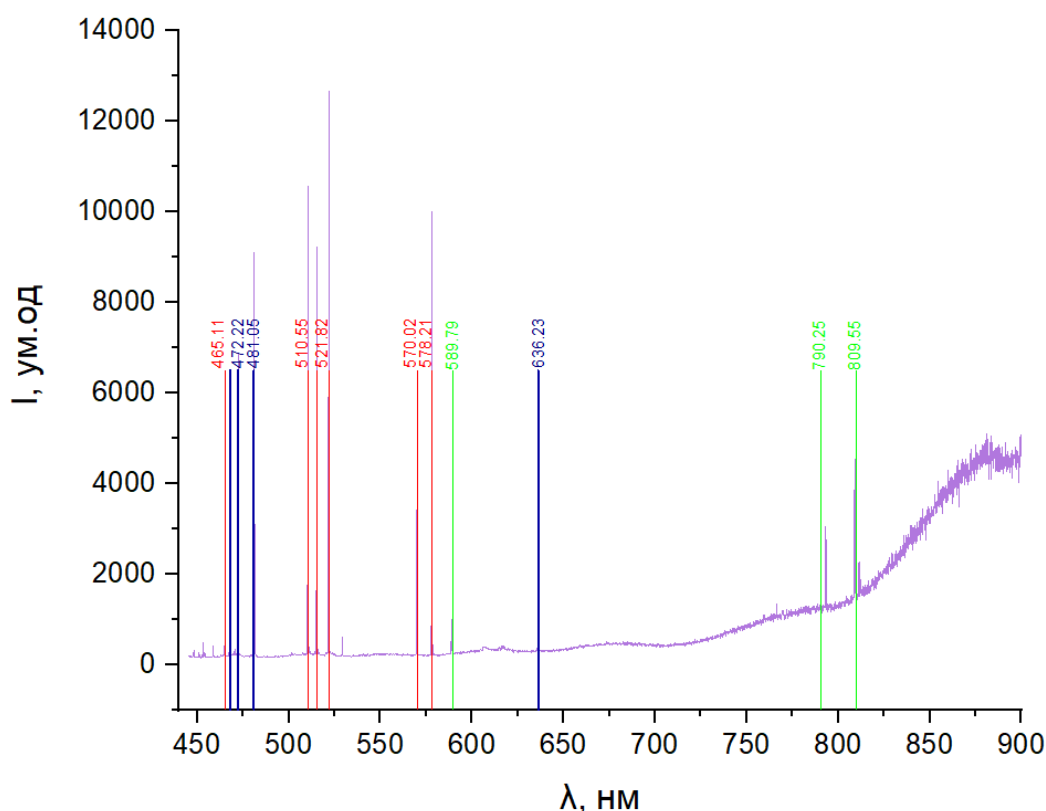


Рисунок 2.3 – Спектр випромінювання плазми дугового розряду між латунними електродами

Латунь є сплавом міді та цинку, відтак на спектрі спостерігаються відповідні лінії. Для ідентифікації наявних ліній використано дані Національного інституту стандартів та технологій NIST [14]. Крім атомних ліній (червона і синя вертикальні лінії для міді та цинку, відповідно), на спектрі можна побачити й лінії однозарядних іонів міді (зелені лінії). Спектральних ліній двозарядних іонів на даному спектрі не спостерігалось.

Основні лінії міді та цинку апроксимовані функцією Фойгта. Як було сказано вище, така апроксимація дозволяє визначити як інтенсивність випромінювання спектральної лінії, так і її FWHM. На рис. 2.4 наведена апроксимація однієї з ліній цинку та визначені з неї параметри. Одержана електронна концентрація з контуру такої лінії становить  $2.55 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ .

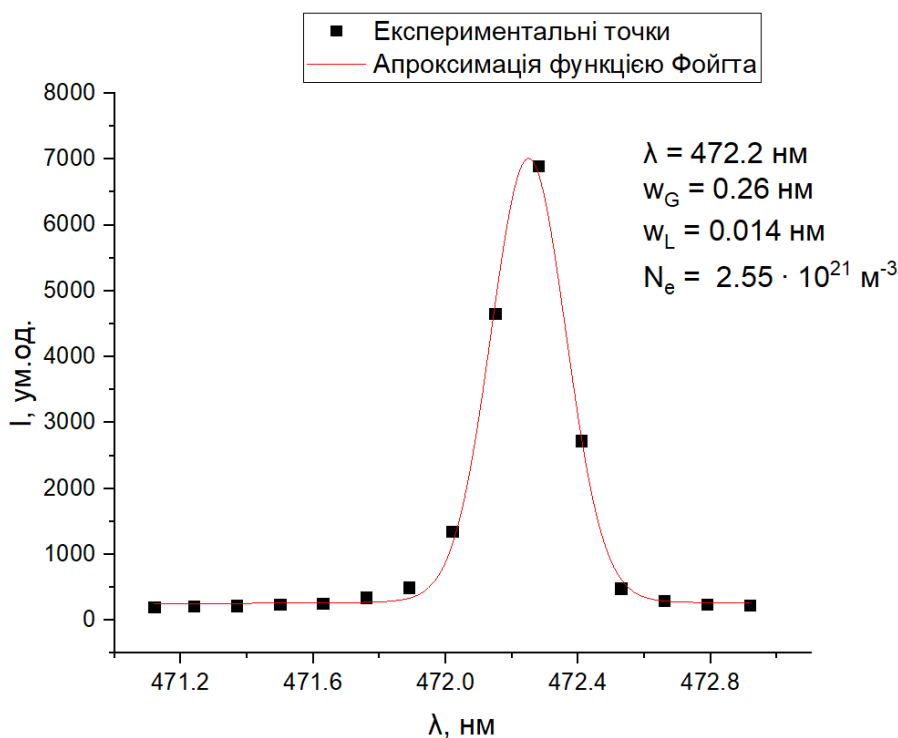


Рисунок 2.4 – Апроксимація спектральної лінії Zn I 472.2 нм функцією Фойгта

На рис. 2.4  $\lambda$ ,  $w_G$ ,  $w_L$ ,  $N_e$ ,  $I$  – довжина хвилі, гаусова ширина спектральної лінії, лоренцівська ширина спектральної лінії, електронна концентрація та інтенсивність випромінювання плазми, відповідно.

Для даного випадку електронна концентрація визначалася з рівняння (4). Гаусову компоненту профілю Фойгта прирівнювали до апаратної функції спектрометра для її деконвуляції, тоді лоренцівська компонента відповідала ширині штатківського розширення.

Температура плазми визначалася методом діаграм Больцмана (1) із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I 465.1,

510.5, 515.3, 521.8, 570.0, 578.2 нм та Zn I 468.0, 472.2, 481.0, 636.2 нм. Ці діаграми Больцмана наведені на Рис. 2.5.

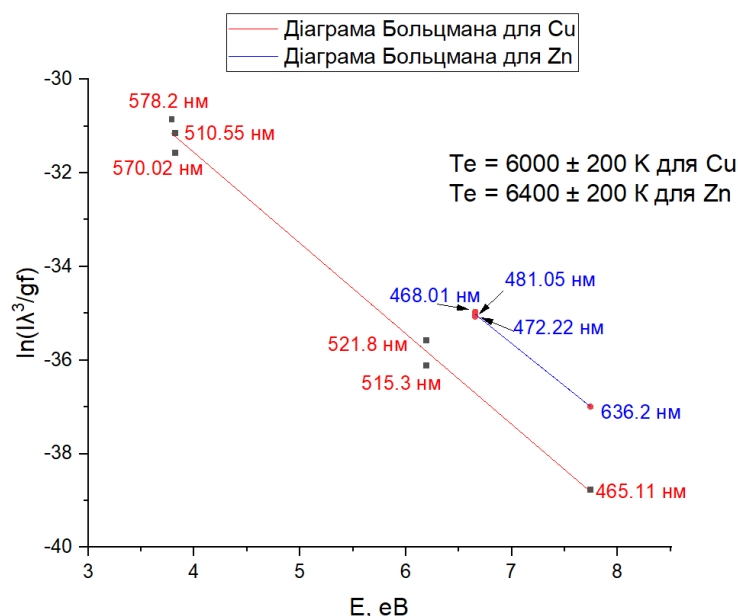


Рисунок 2.5 – Діаграми Больцмана, отримані із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Cu I та Zn I

Одержано температури заселення:  $6000 \pm 200$  К для спектральних ліній атома міді та  $6400 \pm 200$  К для ліній атома цинку. Як видно, температури, отримані методом діаграм Больцмана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній як Cu I, так і Zn I, збігаються в межах похибки. Таким чином, можна припустити, що в досліджуваній плазмі реалізується стан локальної термодинамічної рівноваги. Це дає підстави вважати застосування як методів оптичної емісійної спектроскопії для дослідження плазми з домішками парів цинку, так і спектроскопічних констант для ліній Zn I, взятих з NIST [14], цілком виправданим.

### 2.2.2 Обробка спектру випромінювання плазми підводного електричного розряду між гранулами цинку

Результати, отримані в підрозділі 2.2.1, дають змогу застосувати методи оптичної емісійної спектроскопії для визначення основних параметрів плазми підводного розряду між гранулами цинку.

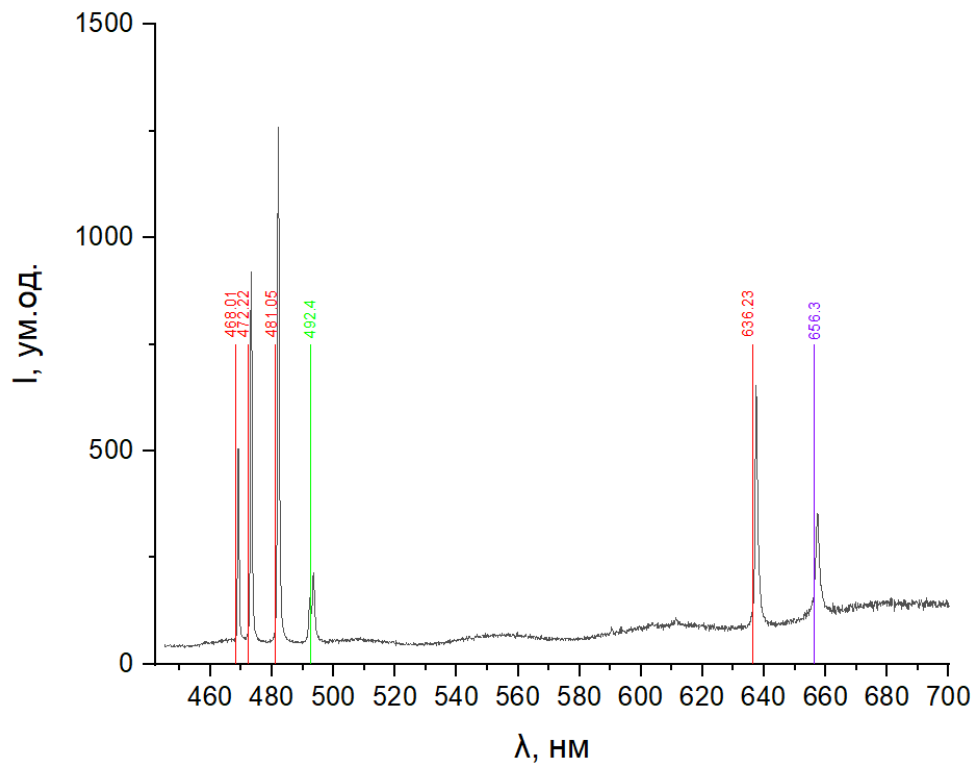


Рисунок 2.6 – Спектр випромінювання плазми підводного електричного розряду між гранулами цинку

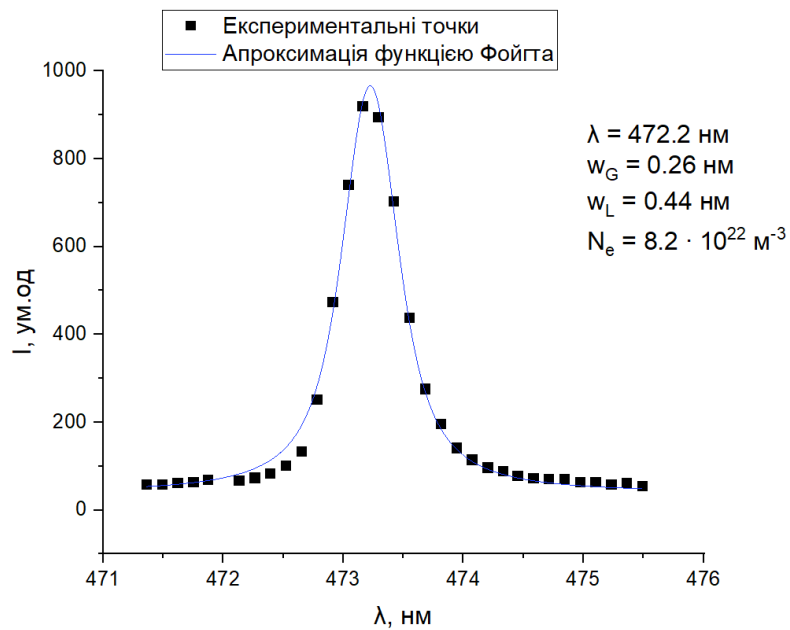


Рисунок 2.7 – Апроксимація спектральної лінії Zn I 472.2 нм функцією Фойгта

Спектр випромінювання такої плазми з врахованою спектральною чутливістю наведений на рис. 2.6. Даний спектр містить як атомні спектральні лінії цинку (червоні вертикальні лінії), так і йонну (зелена лінія). Окрім цього, в



спектрі чітко спостерігається спектральна лінія атома водню серії Бальмера  $H_{\alpha}$  (фіолетова лінія). Для ідентифікації згаданих спектральних ліній використано дані з NIST [14], що є природним для розрядів у водному середовищі. Спектральних ліній атомарного кисню та двозарядних іонів цинку на даному спектрі не спостерігається.

Аналогічно до випадку спектру випромінювання плазми між латунними електродами основні спектральні лінії цинку апроксимовані функцією Фойгта. На рис. 2.7 наведена апроксимація однієї з ліній цинку, та визначені з неї параметри.

Електронна концентрація визначалася з рівняння (4). Алгоритм апроксимації спектральних ліній аналогічний до того, який описаний в підрозділі 2.2.1. Одержана електронна концентрація становить  $8.2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ .

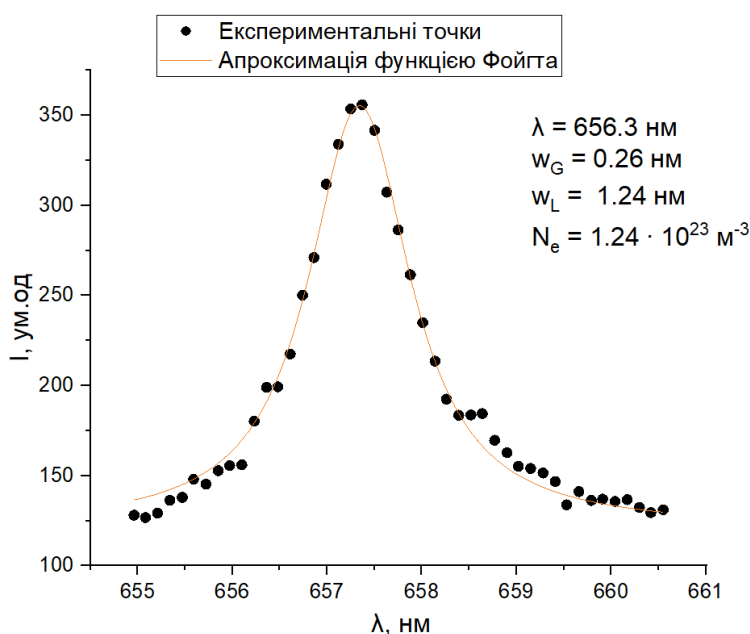


Рисунок 2.8 – Апроксимація функцією Фойгта спектральної лінії водню серії Бальмера  $H_{\alpha}$

Окрім того, електронна концентрація отримана також з профілю спектральної лінії  $H_{\alpha}$ . Апроксимація цієї лінії та отримані з неї параметри наведені на рис. 2.8.

Електронна концентрація в даному випадку розрахована з рівняння (3). Як можна бачити, значення електронних концентрацій, розраховані з FWHM

спектральних ліній як цинку, так і водню, є величинами одного порядку. Визначена електронна концентрація становить  $1.24 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Це значення електронної концентрації і значення, одержане із попереднього контуру спектральної лінії, є числами одного порядку, що вказує на достатню точність застосованого методу визначення такої величини.

Температура заселення визначалася методом діаграми Больцмана (рис. 2.9) із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Zn I 468.0, 472.2, 481.0 та 636.2 нм.

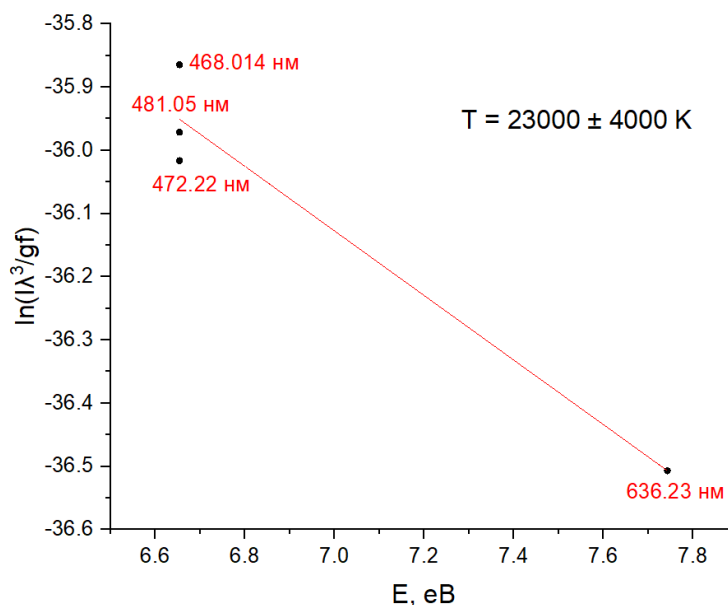


Рисунок 2.9 – Діаграма Больцмана, отримана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Zn I

Одержана температура заселення такого виду плазми становить  $23000 \pm 4000 \text{ K}$ . Як видно, температура заселення атомів цинку в плазмі підводного розряду втричі перевищує температуру плазми дугового розряду ( $6400 \pm 200 \text{ K}$  для спектральних ліній Zn I).

### 2.2.3 Обробка спектру випромінювання плазми підводного електричного розряду між гранулами срібла

Спектр плазми підводного розряду між гранулами срібла з врахованою спектральною чутливістю спектрометра наведений на рис. 2.10. На ньому доволі чітко спостерігаються атомні та йонні спектральні лінії срібла

(відповідно вертикальні лінії червоного та помаранчевого кольорів), спектральна лінія водню серії Бальмера  $H_{\alpha}$  (лінія фіолетового кольору), спектральна лінія кисню (лінія синього кольору). Для ідентифікації згаданих спектральних ліній використано дані з NIST.

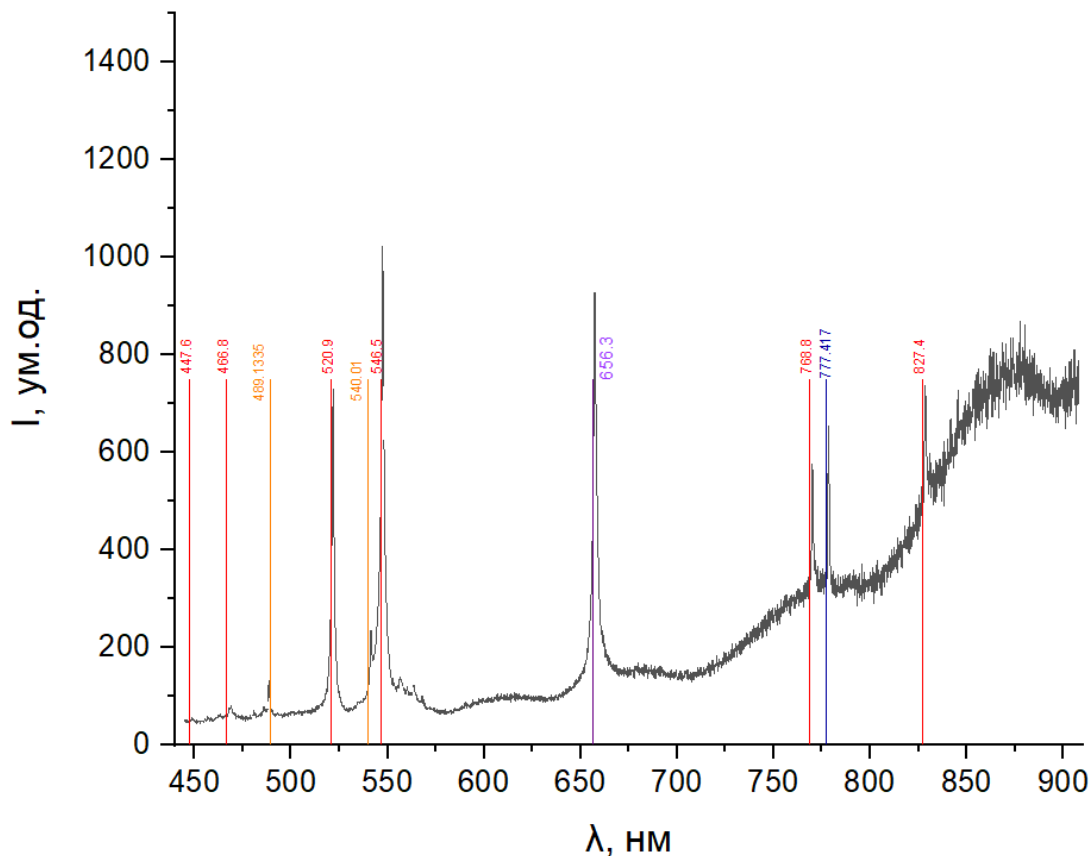


Рисунок 2.10 – Спектр випромінювання плазми підводного електричного розряду між гранулами срібла

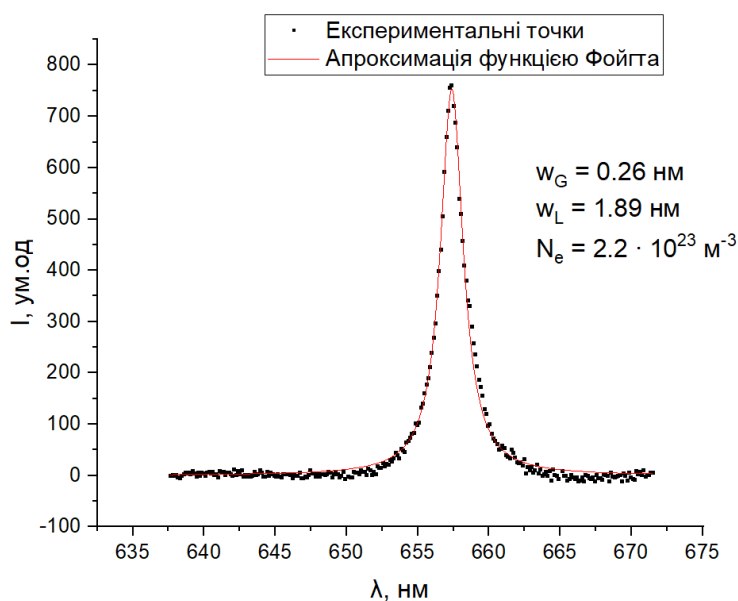


Рисунок 2.11 – Апроксимація функцією Фойгта спектральної лінії  $H_{\alpha}$

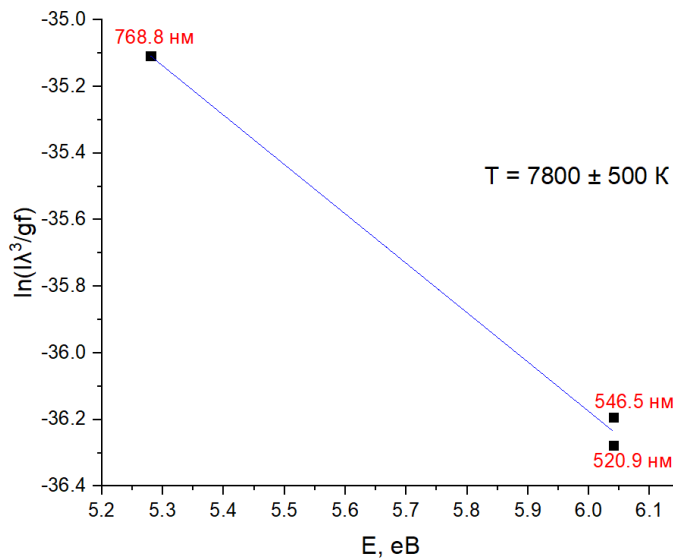


Рисунок 2.12 – Діаграма Больцмана, отримана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Ag I

Аналогічно до попередніх випадків основні спектральні лінії срібла апроксимовані функцією Фойгта. З цієї апроксимації визначено інтенсивність випромінювання і FWHM. На рис. 2.11 наведена апроксимація контуру спектральної лінії  $H_{\alpha}$  та визначені з неї параметри. Одержана електронна концентрація становить  $2.2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ . Електронна концентрація в даному випадку розрахована з рівняння (3).

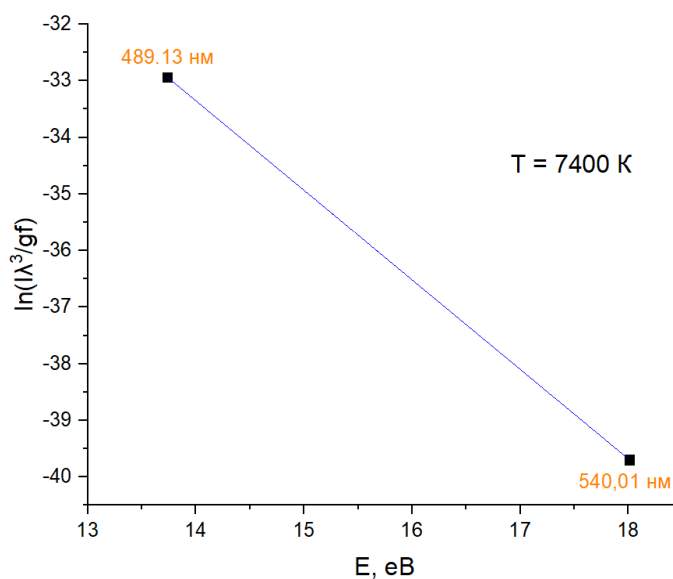


Рисунок 2.13 – Діаграма Больцмана, отримана із залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Ag II

Температура заселення атомів металу в плазмі підводного розряду між гранулами срібла визначалася методом діаграм Больцмана з залученням інтенсивності випромінювання спектральних ліній Ag I 520.9, 546.5, 768.8 нм та Ag II 489.13, 540.01 нм. Відповідні діаграми Больцмана наведені на рис. 2.12 і 2.13. Одержані значення температури заселення:  $7800 \pm 500$  К для спектральних ліній Ag I та 7400 К для ліній Ag II. Можна побачити, що визначені температури заселення співпадають в межах похибки.

Окрім того, для плазми підводного розряду між гранул срібла отримано температуру заселення методом відносних інтенсивностей для йонних спектральних ліній (2). Отримана температура заселення становить  $7400 \pm 100$  К, що в межах похибки збігається із температурою, отриманої з діаграми Больцмана для йонних спектральних ліній срібла. Такий збіг вказує на коректність розрахунків, а також робить справедливим припущення щодо реалізації локальної термодинамічної рівноваги в такій плазмі.

## ВИСНОВКИ

В процесі виконання даної роботи були зроблені такі висновки:

- Опрацьовано статті про сучасні методи дослідження плазми підводного розряду та опановано деякі із цих методів; нажаль, дотепер в оптичній емісійній спектроскопії плазми підводного розряду не залучені спектральні лінії різної кратності іонізації срібла;
- Встановлено, що апробовані методи дослідження плазми дугового розряду між латунними електродами в повітрі можуть бути застосовні у спектроскопії плазми підводного розряду між гранулами цинку або срібла;
- У плазмі підводного розряду між гранулами срібла температура заселення, одержана методом відносних інтенсивностей спектральних ліній іонів срібла, збігається в межах похибки із температурами, одержаними з діаграм Больцмана окремо для атомних і йонних ліній. Це дає підстави стверджувати, що плазма досліджуваного об'єкту перебуває в стані локальної термодинамічної рівноваги;
- Для трьох типів плазми розрядів, а саме: плазми дугового розряду між латунними електродами, плазми підводного розряду між гранулами цинку і гранулами срібла визначено електронну концентрацію і встановлено, що:
  - у плазмі підводного розряду між гранулами як цинку, так і срібла цей параметр в межах похибки вимірювань збігається;
  - у плазмі дугового розряду між латунними електродами у повітрі електронна концентрація на два порядки менша у порівнянні з плазмою підводного розряду.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Nominé A. V. Synthesis of nanomaterials by electrode erosion using discharges in liquids / A. V. Nominé, Th. Gries, C. Noel, V. Milichko and T. Belmonte // Journal of Applied Physics. – 2021 – P. 1-30.
- 2 Namihira T. Electron Temperature and Electron Density of Underwater Pulsed Discharge Plasma Produced by Solid-State Pulsed-Power Generator / Takao Namihira, Shunsuke Sakai, Takahiro Yamaguchi, Kunihiro Yamamoto, Chiemi Yamada, Tsuyoshi Kiyan, Takaishi Sakugawa, Sunao Katsuki, Hidenori Akiyama // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2007 – P. 614-618.
- 3 Takaki K. Improvements in plant growth rate using underwater discharge / K Takaki, J Takahata, S Watanabe, N Satta, O Yamada, T Fujio, Y Sasaki // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – P.1-7.
- 4 Mastalerz J.W. The Greenhouse Environment: The Effect of Environmental Factors on the Growth and Development of Flower Crops / J.W. Mastalerz // John Wiley & Sons. – 1977.
- 5 Savvas D. Automated Composition Control of Nutrient Solution in Closed Soilless Culture Systems / D. Savvas, G. Manos // Journal of Agricultural Engineering Research. – 1999, V. 73, – P. 29-33.
- 6 Koide S. Separation Performance of Ion-exchange Membranes for Electrolytes in Drainage Nutrient Solutions subjected to Electrodialysis / S. Koide, N. Satta // Biosystem Engineering. – 2004, V. 87(1), – P. 89-97.
- 7 Vanraes P. Electrical and spectroscopic characterization of underwater plasma discharge inside rising gas bubbles / Patrick Vanraes, Anton Nikiforov and Christophe Leys // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012 – P. 1-10.
- 8 АКТИВОВАНИЙ ПЛАЗМОЮ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ ДЛЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ: ЗВІТ ПРО НДР (ОСТАТОЧНИЙ) / Київський національний університет імені Тараса Шевченка (КНУ ім. Тараса

- Шевченка); Керівник А.М. Веклич № ДР 0121U113946. – К., 2021.- 49 с.
- 9 Murmantsev A. Peculiarities of plasma spectroscopy of underwater electric spark discharge between molybdenum granules / A. Murmantsev, A. Veklich, V. Boretskij // 17th International Conference of Young Scientists on Energy and Natural Sciences Issues. – 2021 – P. 1-4.
  - 10 Веклич А.М. Физические особенности плазмы свободногорящей дуги в парах меди: дис. ... кандидата фіз.- мат. наук : 01.04.08 / Веклич Анатолій Миколайович. – К., 1997. – 86 с.
  - 11 Nikiforov A. Electron density measurement in atmospheric pressure zplasma jets: Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines / A. Nikiforov, C. Leys, M. Gonzalez, J. Walsh // Plasma Sources Science Technology. – 2015 – P. 1-16.
  - 12 Venger R. Detailed Investigation of the Electric Discharge Plasma between Copper Electrodes Immersed into Water / R. Venger, T. Tmenova, F. Valensi, A. Veklich, Y. Cressault, V. Boretsij // Atoms. – 2017 – P. 40.
  - 13 Semenyshyn R.V. Spectroscopy peculiarities of thermal plasma of electric arc discharge between electrodes with Zn admixtures / R.V. Semenyshyn, A.N. Veklich, I.L. Babich, V.F. Boretskij // Advances in Space Research. – 2014. – V.54 – P. 1235–1241.
  - 14 Atomic Spectra Database (version 5.2) / A. Kramida, Yu. Ralchenko, J.Reader, and NIST ASD Team (2014) // Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology. Atomic Spectra Database | NIST



## ДОДАТОК

### Список публікацій

#### 1. Праці конференцій:

- Murmantsev O.O. Optical emission spectroscopy of plasma of electric spark discharge in water / O.O. Murmantsev, A.M. Veklich, V.F. Boretskij, V.V. Ninyovskij, K.G. Lopatko, N.V. Tarasenko // XVII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics» October, 19-23, 2021, Kyiv, Ukraine. – P. 66-68.
- Nevar A. Preparation of Colloidal Nanoparticles via Electrical Discharges in Solutions for Biotechnology Applications / A. Nevar, M. Nedelko, N. Tarasenko, O. Murmantsev, A. Veklich, V. Boretskij, V. Ninyovskij, K.G. Lopatko // The XIII Belarusian-Serbian Symposium "Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas" (PDP-13). (Minsk, Belarus, December 13–17, 2021). Conference proceedings. – p. 140-144.
- Murmantsev A. Emission Spectra of Underwater Discharge Between Copper or Zinc Granules / A. Murmantsev, A. Veklich, V. Boretskij, V. Ninyovskij, K. Lopatko, N. Tarasenko // The XIII Belarusian-Serbian Symposium "Physics and Diagnostics of Laboratory and Astrophysical Plasmas" (PDP-13). (Minsk, Belarus, December 13–17, 2021). Conference proceedings. –p. 200-203.
- Ninyovskij V.V. Spectroscopy of underwater electric spark discharge with silver admixtures / V.V. Ninyovskij, A.A. Murmantsev, A.N. Veklich, V.F. Boretskij // XXII International Young Scientists Conference on Applied Physics. May, 17-21, 2022, Kyiv, Ukraine. P. 31-32.
- Murmantsev A. Diagnostics of thermal plasma with Cu and Ni vapour admixtures / A. Murmantsev, A. Veklich, V. Boretskij, S. Fesenko, M. Kleshych, V.V. Ninyovskij, Y. Cressault // XVIII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics» October, 18-22, 2022, Kyiv, Ukraine.

- Ninyovskij V. V. Plasma spectroscopy of electric spark discharge between silver granules immersed in water / V. V. Ninyovskij, A. M. Veklich, V. F. Boretskij, A. A. Murmantsev // 18th International Conference of Young Scientists on Energy and Natural Sciences Issues 2022, May 24-27, Kaunas, Lithuania. P. 332-335.
- Murmantsev A. Investigation of plasma-activated synthesis process of nanoparticles in the underwater discharge between metal granules / A. Murmantsev, V.V. Ninyovskij, A.M. Veklich, V.F. Boretskij, K.G. Lopatko // XVIII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics» October, 18-22, 2022, Kyiv, Ukraine.

## 2. Статті:

- Murmantsev A. Diagnostics of thermal plasma with Cu and Ni vapour admixtures / A. Murmantsev, A. Veklich, V. Boretskij, S. Fesenko, M. Kleshych, V. Ninyovskij, Y. Cressault // Problems of Atomic Science and Technology. 2022. №6(142). Series: Plasma Physics (27), P. 149-153. <https://doi.org/10.46813/2022-142-149>
- Ninyovskij V. Plasma spectroscopy of electric spark discharge between silver granules immersed in water / V. Ninyovskij, A. Murmantsev, A. Veklich, V. Boretskij // Energetika. 2022. V. 66 (1), P. 107-114. <https://doi.org/10.6001/energetika.v68i1.4862>