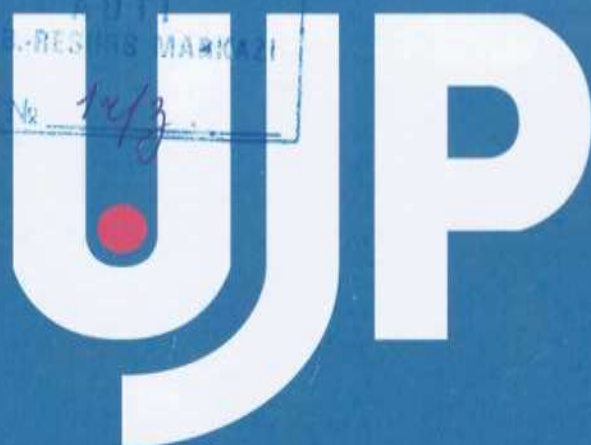


FDI
AZO-RESINS MARKAZI
INV № 12/3



ISSN 1025-8817
Published from 1957

O'ZBEKISTON FIZIKA JURNALI
УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

2021

Volume 23
Number 3

Академия Наук Республики Узбекистан

УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 23, Июль-Сентябрь, № 3, 2021

Журнал основан в 1957 году

Учредитель: Академия Наук Республики Узбекистан

Издается на базе Института ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз

СОДЕРЖАНИЕ

А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев, В.И. Машанов, И.Д. Лошкарёв, И.В. Скворцов, Д.В. Гуляев, Д.Д. Фирсов, О.С. Комков. Материал, основанный на многослойных периодических структурах с псевдоморфными слоями GeSiSn	1
У. Халилов, М. Юсупов, А. Тожибоев, П. Нематоллахи, Д. Хусанова, С. Мирзаев. Зародышеобразование нанокристаллов на основе перилена.....	7
У.К. Махманов, А.М. Коххаров, Ш.А. Эсанов, Б.А. Аслонов, Б.А. Синдаров, З. Бекмуродов. Исследование стабилизации процессов самоорганизации молекул фуллерена C ₆₀ в раствор.....	12
Х.Б. Ашуров, В.Н. Арустамов, И.Х. Худайкулов, Ж.Р. Равшанов, Д.Т. Усманов. Исследования наночастиц карбида вольфрама, полученных плазмохимическим методом ...	17
У.Б. Улжаев, Д.В. Алябьев, И.Д. Ядгаров, У.Б. Халилов. Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами водорода	24
Х.Б. Ашуров, Б.Р. Кутлимуротов, С.Е. Максимов, Н.Н. Никифорова, Б.Л. Оксенгендлер. Эффект Стеблера-Вронского в аморфном кремнии и нанофрактальная спиновая химия	29
Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов, Н.М. Махаров. Вакансионный механизм ионного переноса в кристаллах LaF ₃	33
А.А. Шерниёзов, Ф.А. Шерматова, Ш.Д. Пайзиев, Ш.А. Бегимкулов, Ф.М. Камолиддинов, Г. Каххаров, А.Г. Алибоев. Симуляционная модель лазера со светодиодной накачкой	38
В.В. Ключевская, А.С. Рысбаев, Т.С. Камилов, И.Р. Бекпулатов, Б.Д. Игамов, И.Х. Турапов. Формирование тонких пленок Mn ₄ Si ₇ на различных подложках методом магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения	43
Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров, А.А. Мавлонов, Б.А. Эргашев, М.А. Махмудов, Р.Р. Хуррамов, Д.З. Исаков. Морфологические, структурные и электрические свойства пленок Sb ₂ Se ₃ , полученных методом ХМПО от отдельных источников элементов Sb и Se, для солнечных элементов	49
С.Б. Донаев, Б.Е. Умирзаков, Г.М. Ширинов, Б.Д. Донаев. Эмиссионные свойства Mo, Pd и Pd-Ba при имплантации ионов бария и кислорода	57
М.Ю. Ташметов, Б.С. Юлдашев, С.М. Адизов, Н.Б. Исмаилов. Изучение внутренней структуры электрических устройств и археологического наследия методом нейтронной радиографии и томографии	63
В.М. Ротштейн, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров. Использование ИК спектроскопии для экспресс-анализа продуктов технологического процесса синтеза моносилана	70
А.А. Зарипов, Х.Б. Ашуров. Влияние формы катода на скорость удаления при электроэрозионной обработке диэлектриков	78
У.Т. Ашрапов, И.И. Садиков, Ш.М. Махкамов, Б.Б. Мирзаев, А.Г. Естифеева. Разработка акустико-эмиссионной системы для мониторинга состояния гидротехнического сооружения	83

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

- Б.Ж. Ахмедов, д.ф.м.н., Астрономический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан, тел. +998 97 708 80 68, ahmedov@astrin.uz - главный редактор
- М.Ш. Курбанов, д.т.н., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, тел. +998 97 752 14 85, kurbanov@iplt.uz - зам.главного редактора
- Ф.Т. Умарова, к.ф.м.н., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, тел. +998 90 325 15 31, umarova_inr@mail.ru - ответственный секретарь
- Ф.Х. Абдуллаев, д.ф.м.н., Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан, fatkhulla@yahoo.com
- М.Х. Ашуров, акад., «Фонон», Ташкент, Узбекистан, ashurov49@mail.ru
- Х.Б. Ашуров, д.т.н., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, ashurov@iplt.uz
- С.А. Бахрамов, акад., Академия наук РУз, Ташкент, Узбекистан, bahramov@mail.ru
- Р.А. Ганеев, д.ф.м.н., Воронежский государственный университет, Россия, rashid_ganeev@mail.ru
- С.В. Гарнов, проф. Директор Института общей физики им. Прохорова, Москва, Россия, garnov@kapella.gpi.ru
- К.Г. Гуламов, акад., Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан, gulamov@uzsci.net
- А. Джурахалов, д.ф.м.н., BDC Benelux, Бельгия, dzhurakhalov@mail.ru
- А.А. Захидов, проф., Техасский университет, Даллас, США, zakhidov@utdallas.edu
- Э.М. Ибрагимова, д.ф.м.н., Институт ядерной физики АН РУз, Узбекистан, ibragimova@inp.uz
- К.К. Кадиржанов, проф. Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Нур Султан, kadyrzhanov1945@gmail.com
- Д.И. Казаков, д.ф.м.н., Директор Боголюбовской лаборатории теоретической физики, Дубна, kazakovd@theor.jinr.ru
- Т. Kajino Toshitaka, проф., Национальная астрономическая обсерватория, Япония, kajino@nao.ac.jp
- С. Кивалов, Doctor Sc., Государственный университет, Олбани, Нью Йорк, США, skivalov@albany.edu
- А.П. Кузнецов, д.ф.м.н., Национальный исследовательский ядерный университет, Россия, APKuznetsov@merphi.ru
- Г. Лубатти, проф. Вашингтонского университета, США, lubatti@uw.edu
- Н.Т. огли Мамедов, акад., Директор Института физики Национальной академии Азербайджана, director@physics.ab.az
- З.А. Мансуров, проф., Институт проблем горения, Казахстан, ZMansurov@kaznu.kz.
- С.З. Мирзаев, д.ф.м.н., Академия наук РУз, Узбекистан, mirzaev@web.de
- К.М. Мукимов, акад., Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан, kmukimov@mail.ru
- Р.А. Муминов, акад., Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан, detector@uzsci.net
- Т.М. Муминов, акад., Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан, kholbaev-ik@mail.ru
- М.М. Мусаханов, акад., Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан, yousufmm@list.ru
- А.И. Никифоров, д.ф.м.н., Институт физики полупроводников им. Ржанова, Сибирское отделение РАН, nikif@isp.nsc.ru
- С. Ниномия, PhD, Университет Яманаши, Япония, sninomiya@yamanashi.ac.jp
- Б.Л. Оксенгендлер, д.ф.м.н., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, oksengendlerbl@yandex.ru
- В.А. Орлович, акад., Институт физики Национальной Академии наук, Беларусь, v.orlovich@dragon.bas-net.by
- В.Я. Панченко, акад., Председатель Chairman of the board RFBR, Москва, Россия, vpanch@rfbr.ru
- Л. Реззолла, проф., Директор Института теоретической физики, Франкфурт, Германия, rezzolla@itp.uni-frankfurt.de
- Л.М. Сабиров, д.ф.м.н., Самаркандский университет, Самарканд, Узбекистан, sabirov@gmail.com
- Г.Ф. Смут, проф., Калифорнийский университет, США, <gfsmoot@lbl.gov>
- М. Ж. Soileau, проф., вице-президент Научного Университета, Флорида, MJ@ucf.edu
- М.Ю. Ташметов, д.ф.-м.н., Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, Узбекистан, mannab@inp.uz
- Ф.Ф. Умаров, проф., Казахско-Британский технический университет, Казахстан, farid1945@yahoo.com
- Т.Б. Усманов, акад., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, timurbek_usmanov@mail.ru
- И.Г. Хидиров, д.ф.-м.н., Институт ядерной физики АН РУз, Узбекистан, khidirov@inp.uz
- А.М. Шалагин, акад., Институт автоматизации и электротехники, Новосибирск, Россия, shalagin@iae.nsc.ru
- И.А. Щербаков, акад., Институт общей физики им. Прохорова, Москва, Россия, ivan@kapella.gpi.ru
- Ш.А. Эгамбердиев, акад., Астрономический институт АН РУз, Узбекистан, shuhrat@astrin.uz
- Б.С. Юлдашев, акад., Академия наук РУз, Ташкент, Узбекистан, yuldbekh@gmail.com

Издание зарегистрировано Агентством по печати и информации Республики Узбекистан 22.12.2006.

Регистрационный номер 0045

Набор и верстка выполнены в редакции журнала «Узбекский физический журнал»

Подписано в печать 15.10.2021. Формат 60×84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 8,05. Уч. изд. л. 9,83. Тираж 121. Заказ №7990580

Адрес редакции: Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, Мирзо Улутбекский р-н, ул. Дурмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Тел.: 998-71-262-31-82, +998903251531, Fax: 998-71-262-31-83

Отпечатано: ООО «Poligraphik Tekhnology»

Ташкент, ул. Катта Миробод, 1-гор кучаси, 18А. Тел. 90-926-25-26.

ISSN 1025-8817 (Print)

ISSN 2181-077X(Online)

Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

Volume 23, Number 3, July-September, 2021

Journal is founded in 1957 year

Founder: Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan

Journal is published in the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan

CONTENTS

A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, V.I. Mashanov, I.D. Loshkarev, I.V. Skvortsov, D.V. Gulyaev, D.D. Firsov, O.S. Komkov. Material based on multilayer periodic structures with GeSiSn pseudomorphic layers	1
U. Khalilov, M. Yusupov, A. Tojiboev, P. Nematollahi, D. Husanova, S. Mirzaev. Growth onset of perylene-based nanocrystals	7
U.K. Makhmanov, A.M. Kokhkhayrov, Sh.A. Esanov, B.A. Aslonov, B.A. Sindarov, Z. Bekmurodov. Study of stabilization of self-assembly processes in fullerene C ₆₀ solution	12
Kh.B. Ahsurov, V.N. Arustamov, I.Kh. Khudaykulov, R.J. Ravshanov, D.T. Usmanov. Study of tungsten carbide nanoparticles obtained by the plasma-chemical method	17
U.B. Uljaev, I.D. Yadgarov, D.V. Alyabev, U.B. Khalilov. Modeling the interaction of carbon nanotubes with hydrogen atoms	24
Kh.B. Ashurov, B.R. Kutlimurotov, S.E. Maksimov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler. Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon and nanofractal spin chemistry	29
F.R. Akhmedzhanov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov, N.M. Makharov. Vacancy mechanism of ion transfer in LaF ₃ crystals	33
A.A. Sherniyozov, F.A. Shermatova, Sh.D. Payziyev, Sh.A. Begimkulov, F.M. Kamoliddinov, A.G. Qahhorov, A.G. Aliboyev. Simulation of physical processes in light-emitting diode pumped lasers	38
V.V. Klechkovskaya, A.S. Rysbaev, T.S. Kamilov, I.R. Bekpulatov, B.D. Igamov, I.Kh. Turapov. Formation of thin films of Mn ₄ Si ₇ on the surface of various substrates by the methods of magnetron sputtering and impulse laser precipitation	43
T.M. Razykov, K.M. Kuchkarov, A.A. Mavlonov, B.A. Ergashev, M.A. Makhmudov, R.R. Khurramov, D.Z. Isakov. Morphological, structural and electrical properties of Sb ₂ Se ₃ films obtained by CMBD from a separate sources of Sb and Se elements for solar cells	49
S.B. Donaev, B.E. Umirzakov, G.M. Shirinov, B.D. Donaev. Emission properties of Mo, Pd and Pd-Ba at implantation of barium and oxygen ions	57
M.Yu. Tashmetov, B.S. Yuldashev, S.M. Adizov, N.B. Ismatov. Studies of the internal structure of electrical devices and the archaeological heritage by the method of neutron radiography and tomography	63
V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov. The use of IR spectroscopy for express analysis of products of the technological process of monosilane synthesis	70
A.A. Zaripov, H.B. Ashurov. Influence of the cathode shape on the dielectric removal rate during electrical discharge machining	78
U.T. Ashrapov, I.I. Sadikov, Sh.M. Makhkamov, B.B. Mirzaev, A.G. Estifeeva. Development of an acoustic emission system for monitoring the states of hydrotechnical structure	83

EDITORIAL BOARD

- B.J. Ahmedov**, Prof., Ulughbeg Astronomical Institute, Uzbek Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan, tel. +99897-7088068, ahmedov@astrin.uz – editor-in-chief
- M.Sh. Kurbanov**, doct. tech. sc., Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, tel. +99897 752 14 85, kurbanov@iplt.uz – deputy of editor-in-chief
- F.T. Umarova**, PhD, Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, tel. +998 90 325 15 31, umarova_inp@mail.ru – responsible secretary
- F.Kh. Abdullaev**, Prof., Physical-Technical Institute of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, fatkhulla@yahoo.com
- M.Kh. Ashurov**, Acad., "Fonon", Tashkent, Uzbekistan, ashurov49@mail.ru
- Kh.B. Ashurov**, Prof., Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan, ashurov@iplt.uz
- S.A. Bahramov**, acad., Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, bahramov@mail.ru
- R.A. Ganceev**, Prof., Voronezhskiy Gosudarstvenniy Universitet, Russia, rashid_ganceev@mail.ru
- S.V. Garnov**, Doctor Sc., Prof., Director of Prokhorov General Physics Institute, Russia, Moscow, garnov@kapella.gpi.ru
- K.G. Gulamov**, Acad., Physical-Technical Institute of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, gulamov@uzsci.net
- A. Dzhurakhlov**, Prof. BDC Benelux, Belgium, dzhurakhlov@mail.ru
- A.A. Zakhidov**, Prof., University of Texas at Dallas, Dallas, USA, zakhidov@utdallas.edu
- E.M. Ibragimova**, Prof., Institute of Nuclear Physics of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, ibragimova@inp.uz
- K.K. Kadirjanov**, Prof., The Eurasian National University L.N. Gumilyov, Nur Sultan, kadyrzhanov1945@gmail.com
- D.I. Kazakov**, Doctor Sc., Corresponding Member of RAS, Director of Bogoliubov laboratory of theoretical physics, Dubna, kazakovd@theor.jinr.ru
- Toshitaka Kajino**, 博士, 天文学, National Astronomical Observatory of Japan, kajino@nao.ac.jp
- S. Kivalov**, Doctor Sc., Albany State University of New York, USA, skivalov@albany.edu
- A.P. Kuznetsov**, Doctor Sc., National Research Nuclear University MPhI, Russia, +7903-6613049, APKuznetsov@merphi.ru
- H. Lubatti**, Prof., University of Washington, lubatti@uw.edu
- N.T.O. Mamedov**, acad., Director of the Institute of Physics National Academy of Azerbaijan, director@physics.ab.az
- Z.A. Mansurov**, Doctor Sc., Prof., Combustion Problems Institute, Kazakhstan, ZMansurov@kaznu.kz
- S.Z. Mirzaev**, Prof., Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, mirzaev@web.de
- K.M. Mukimov**, acad., National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, kmukimov@mail.ru
- R.A. Muminov**, acad., Physical-Technical Institute of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, detector@uzsci.net
- T.M. Muminov**, acad., National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, kholbaev-ik@mail.ru
- M.M. Musahonov**, acad., National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, yousufmm@list.ru
- A.I. Nikifirov**, Doctor Sc., Rzhnev Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of RAN, nikif@isp.nsc.ru
- Satoshi Ninomiya**, PhD, University of Yamanashi, Japan, sninomiya@yamanashi.ac.jp
- B.L. Oksengendler**, Prof., Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of AS RUz, Tashkent, oksengendlerbl@yandex.ru
- V.A. Orlovich**, acad., B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS, Belarus, v.orlovich@dragon.bas-net.by
- V.Ya. Panchenko**, acad., Chairman of the board RFBR, Moscow, Russia, vpanch@rfbr.ru
- L. Rezzolla**, Prof., The Director of the Institute of Theoretical Physics, Frankfurt, Germany, rezzolla@itp.uni-frankfurt.de
- L.M. Sabirov**, Prof., Samarkand University, Uzbekistan, sabirov@gmail.com
- G.F. Smoot**, Prof., University of California, CIIA, George F Smoot III, gfsmoot@lbl.gov
- M.J. Soileau**, Prof., Vice-President of the University of Florida for Science, MJ@ucf.edu
- M.Yu. Tashmetov**, Prof., Institute of Nuclear Physics of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, mannab@inp.uz
- F.F. Umarov**, Prof., Kazakh-British Technical University, Kazakhstan, farid1945@yahoo.com
- T.B. Usmanov**, acad., Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of UAS, Tashkent, timurbek_usmanov@mail.ru
- I.G. Khidirov**, Prof., Institute of Nuclear Physics of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, khidirov@inp.uz
- A.M. Shalagin**, acad., Institute of Automation and Electrometry, S.B. R.A.Sc., Novosibirsk, Russia, shalagin@iae.nsc.ru
- I.A. Sherbakov**, acad., Prokhorov General Physics Institute, Russia, ivan@kapella.gpi.ru
- Sh.A. Egamberdiev**, acad., Ulughbeg Astronomical Institute, Uzbek Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan, shuhrat@astrin.uz
- B.S. Yuldashev**, acad., Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, yuldbekh@gmail.com

Journal is registered by Agency on press and information of Republic of Uzbekistan in 22.12.2006.

Registration number 0045

Typesetting and makeups are made in editorial office of Uzbek Journal of Physics

Passed for printing 15.10.2021. Dimension of paper 60x84¹/₈. Conventional printed sheet 8,05. Calculation publishing sheet 9,83. An edition of 121 copies. Order list №№ 7990580

Address of editorial office: Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan, M. Ulugbek region, Dormon street 33, 100125 Tashkent, Uzbekistan

Tel.: 998-71-262-31-82, +998-90-3251531, Fax: 998-71-262-31-83

Printed: OOO «Poligraphik Tekhnology»

Tashkent, ul. Karra Mirzobod, 1-tor kuchi, 18A, Tel. 90-926-25-26.

Material based on multilayer periodic structures with GeSiSn pseudomorphic layers

A.I. Nikiforov¹, V.A. Timofeev¹, V.I. Mashanov¹, I.D. Loshkarev¹, I.V. Skvortsov¹, D.V. Gulyaev¹, D.D. Firsov², O.S. Komkov²

¹Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, Lavrentiev aven., 13, 630090, Novosibirsk, Russia

²Saint Petersburg Electrotechnical University (LETI), Prof. Popov str., 5, 197376, Saint Petersburg, Russia.

Received 18.10.2021

* Corresponding author: e-mail: nikif@isp.nsc.ru, Phone: +7 383 330 4820, Fax: +7 383 330 7745

Изучен рост многослойных структур с гетеропереходом $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y/\text{Si}$ при содержании олова от 0 до 18%. Методом рентгеновской дифрактометрии показано наличие строгой периодичности слоев и высокий уровень содержания олова. Установлено, что соединения GeSiSn являются термически стабильными в диапазоне температур отжига 300–550°C. От структуры с псевдоморфными слоями GeSiSn наблюдается сигнал фотолюминесценции в инфракрасном диапазоне около 3 мкм.

Ключевые слова: молекулярно-пучковая эпитаксия, Ge, Si, Sn, квантовые ямы.

The growth of multilayer structures with $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Ge}_y/\text{Si}$ heterojunction at tin content from 0 to 18% was studied. The X-ray diffractometry method shows the presence of strict periodicity of layers and a high level of tin content. It has been established that GeSiSn compounds are thermally stable in the annealing temperature range of 300-550 °C. A photoluminescence signal in the infrared range of about 3 microns is observed from a structure with pseudomorphic GeSiSn layers.

Keywords: molecular beam epitaxy, Ge, Si, Sn, quantum well.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.255>

1. Introduction

GeSiSn compounds are of interest for their use in multispectral imaging systems [1, 2], since they demonstrate a photoluminescence signal in the infrared wavelength of various ranges [3-8]. By changing the tin content in the GeSiSn solid solution layer, it is possible to adjust the band gap of the material and change the optical properties from the near to the far infrared range [9-11].

In order to advance into the infrared region, we suggest using materials based on Group IV elements (Ge, Si and Sn). The addition of Sn to the GeSi matrix allows for zone engineering. An increase in the

tin content reduces the band gap and, thus, there is an increase in the operating wavelength from the near to far infrared range. In [6], the optical properties of multilayer GeSn/Ge heterostructures with compression deformations in GeSn layers were investigated and a mock-up of an IR photodetector was created, showing an increase in sensitivity in the entire range from 0.75 to 2.4 microns in comparison with a Ge-based photodetector. An increase in the photo-response in the infrared range was observed in *p-i-n* diodes based on multilayer structures with pseudomorphic GeSiSn layers with an increase in the Sn

content from 0 to 14% [12]. Wirths and colleagues [13] reported on the creation of a mock-up sample of an optically pumped laser based on GeSn, and in [14] an electrically pumped laser based on GeSn was obtained for the first time, operating at a wavelength of 2.3 microns up to 100 K.

Despite the successes, there are still difficulties in the growth of GeSiSn materials. The main difficulties are associated with the segregation of tin [15]. Using the sputter epitaxy method, GeSn layers with tin content up to 11.5% were obtained without Sn segregation [16]. It was proposed to suppress the segregation effect by using a low-temperature buffer layer GeSn [17]. Another successful approach for obtaining GeSn layers with a high Sn content is to use thin layers of Sn with a thickness of several monolayers between Ge layers [18]. The maximum tin content was 15%. A similar approach was used in [19]. Firstly, an array of β -Sn tin islands was formed, and only then the a Ge layer was deposited and annealed. Here it was possible to achieve a tin content of up to 26%. Such layers allow you to move into the middle infrared region of 3–5 microns. The most interesting option from the point of view of zone engineering and thermal stability are the GeSiSn layers. Due to the increase in the entropy of mixing in the GeSiSn system compared to GeSn, the GeSiSn layers are more stable to thermal annealing [20].

The purpose of the work was to establish the regularities of the formation of the material based on GeSiSn compounds. In our work, we used pseudomorphic GeSiSn layers, since they do not contain defects, and obtained multilayer periodic structures with these layers on a Si substrate. A photoluminescence signal obtained from a material based on GeSiSn nanoheterostructures was observed in the infrared region.

II. Experiment

The material based on GeSiSn compounds was obtained by molecular beam epitaxy (MBE), and includes a multilayer periodic structure. Each period consists of a Si layer and a GeSiSn layer. The GeSiSn layers are in a pseudomorphic state. The MBE chamber is equipped with an electron beam evaporator for Si and Knudsen effusion cells for Sn and Ge for the synthesis of triple GeSiSn compounds with different compositions. After preliminary cleaning of the silicon surface from a thin layer of oxide, a buffer layer of Si with a thickness of 150 nm was applied to the Si(100) substrate at a deposition rate of 0.2 Å/c and at

a growth temperature of 700°C to smooth the surface.

Next, a multilayer periodic structure was formed, in which the period consisted of a Si layer with a thickness of 7 to 23.5 nm and a GeSiSn layer with a thickness of 2 nm. The morphology and structure of the surface during growth were controlled by reflection high energy electron diffraction (RHEED). To determine the boundaries of the pseudomorphic state of the films, kinetic diagrams of the growth of GeSiSn films were established in the temperature range 100–300°C. The critical thickness was determined by constructing spatio-temporal intensity profiles along one of the directions in the RHEED picture.

The study of the stress state, composition and heterogeneities in structures with quantum wells was carried out by X-ray diffraction. To measure the diffraction reflection curves, a two-crystal X-ray diffractometer DSO-1T was used using a Ge(004) monochromator crystal in CuK α radiation ($\lambda = 1.54056$ Å). The phase analysis of the initial Sn films and tin oxides obtained after annealing was performed by X-ray powder diffractometry. It is an X-ray diffraction system (Shimadzu XRD-7000, CuK α radiation, $\lambda = 1.54178$ Å, linear detector OneSight) in the range of 2θ from 20° to 50°. The diffractograms were indexed using the PDF database (Powder Diffraction File, released in 2010, International Diffraction Data Center, Pennsylvania, USA). Optical properties were studied by photoluminescence (PL). The PL signal was recorded by a spectrometer with a cooled photoelectron multiplier with a photocathode S-20. In addition, the samples were pumped with a laser diode at a wavelength of 785 nm to observe PL in the mid-IR range. To achieve maximum efficiency in the mid-IR range, measurements were carried out using an InSb photodetector.

III. Results and discussion

The growth of structures containing quantum wells with pseudomorphic $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ films has been studied. At the first stage, multilayer periodic structures were obtained. They include elastically stressed $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layers. Previously, we investigated kinetic growth diagrams of $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layers with a tin content of less than 14% [8, 21]. Figure 1 shows a kinetic diagram of the growth of $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layers on Si(100) with an Sn content of 14 and 18% in the temperature range of 100–300°C. An increase in the tin content makes it possible to move into the longer-wavelength infrared region of the spectrum, as discussed in the introduction.

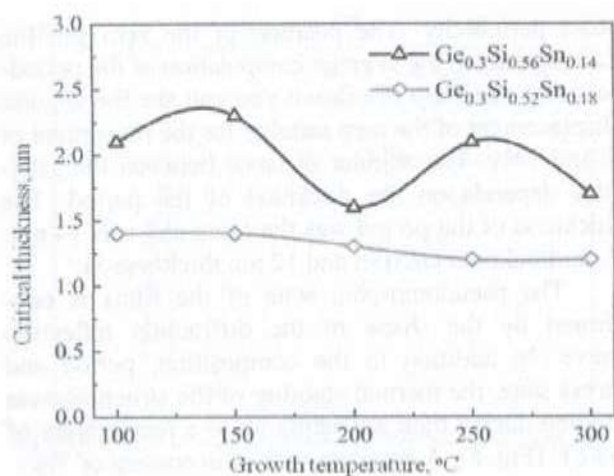


Figure 1. Kinetic growth diagram of $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layers for Sn content 14 and 18%.

The region of existence of the pseudomorphic state of $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ films is located under the curve describing the critical thickness of the 2D-3D transition. The film exceeding the critical thickness of the 2D-3D transition represents an array of three-dimensional GeSiSn islands. The curve corresponding to the tin content of 14% has one minimum at 200°C and two maxima around 175 and 250°C. The higher temperature range from 200 to 300°C was well described by us in [21]. This area corresponds to a change in the mechanisms of two-dimensional film growth from two-dimensional islet growth to islet growth due to the movement of steps. The decrease in the critical thickness of the 2D-3D transition in the low-temperature region from 175 to 200°C can be explained by the influence of tin, which acts as a surfactant that accelerates the surface diffusion. The critical thickness of the 2D-3D junction varies from 1.5 to 2.5 nm in the studied temperature range.

The next curve, corresponding to the tin content of 18%, is straightened and the features associated with the change of mechanisms of two-dimensional growth are no longer observed. The values of the critical thickness vary slightly from 1.25 to 1.4 nm over the entire temperature range from 100 to 300°C. Such small values, first of all, can be associated with the ultimate solubility of tin in the GeSi matrix. An increase in the growth temperature above 300°C leads to segregation of tin and a solid solution of a given composition is not formed. This is fixed by the appearance of superstructures in the RHEED picture.

Phase diagrams describing superstructural changes in various tin coatings are shown in Fig. 2.

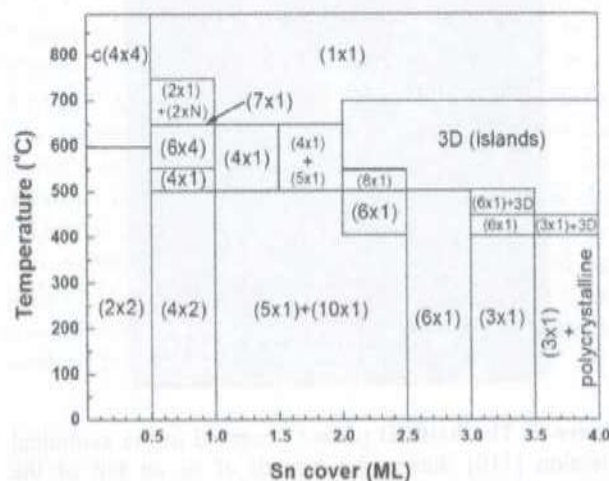


Figure 2. Phase diagram of the superstructural change during annealing of the Sn film on the Si(100) surface.

Based on kinetic growth diagrams of $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ films, the thickness region corresponding to the pseudomorphic state was selected. The advantage of such films in comparison with thick layers is the absence of dislocations in them. Knowledge of the region of existence of elastically stressed films makes it possible to choose the growth parameters of multilayer periodic structures containing up to ten periods with $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y/\text{Si}$ heterojunction. The thickness of the $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layer was chosen 2 nm for tin content up to 14% inclusive at a growth temperature of 150°C. The period included a $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layer with a thickness of 2 nm and a Si layer with a thickness of 7 to 23.5 nm deposited on top of a solid solution layer at a temperature of 500°C. To avoid tin segregation, it was proposed to use two-stage Si growth. First, a low-temperature silicon layer was formed, and then the temperature rose to a final growth temperature of 500°C.

Figure 3 shows a RHEED picture during the growth of Si on top of the GeSiSn layer in the azimuthal direction [110] during the formation of a multilayer periodic structure. A superstructure (4×1) is observed, which corresponds to a tin coating at a temperature of 500°C [8]. Optimization of the growth of low-temperature and high-temperature silicon layers makes it possible to achieve minimal segregation of tin.

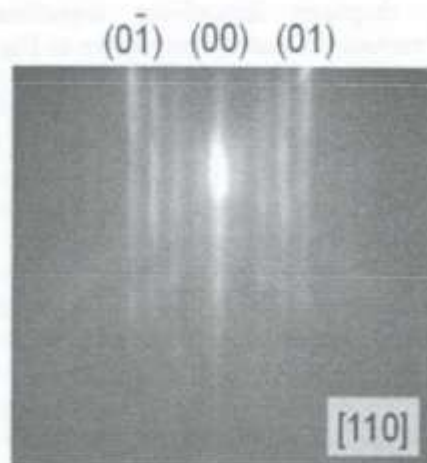


Figure 3. The RHEED pattern observed in the azimuthal direction [110] during the growth of Si on top of the GeSiSn layer during the formation of a multilayer periodic structure.

The stress state, composition, quality of heterogeneous boundaries and thermal stability of multilayer periodic structures were studied by X-ray diffractometry. In Figure 4, one can see the diffraction reflection curves (004) for samples with different tin content of 7 and 14%. The diffraction reflection curves are shifted along the intensity axis for clarity.

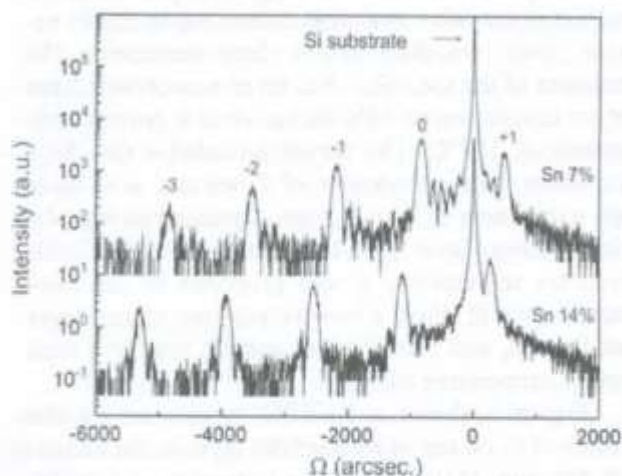


Figure 4. Diffraction reflection curves (004) from multilayer periodic structures with pseudomorphic GeSiSn films with a tin content of 7 and 14%.

They contain a peak from the Si substrate and satellites associated with the periodic structure of the samples. Satellites up to the 4-th order are observed, which indicates the high quality of the structure and

strict periodicity. The position of the zero satellite corresponds to the average composition of the periodic structure. From the figure you can see the angular displacement of the zero satellite for the tin content of 7 and 14%. The angular distance between the satellites depends on the thickness of the period. The thickness of the period was the same and was 14 nm: 2 nm thickness GeSiSn and 12 nm thickness Si.

The pseudomorphic state of the films is confirmed by the shape of the diffraction reflection curve. In addition to the composition, period and stress state, the thermal stability of the structures was studied during their annealing up to a temperature of 550°C (Fig. 5). A structure with a tin content of 7%

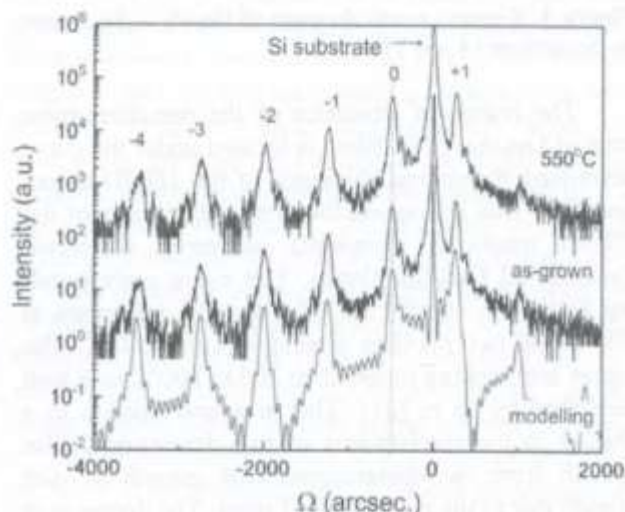


Figure 5. Diffraction reflection curves (004) from multilayer periodic structures with pseudomorphic GeSiSn films with a tin content of 7% for as-grown sample and for the sample annealed at 550°C and a simulation of the curve corresponding to as-grown sample.

in $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layers was used. This composition was confirmed by the data of diffraction reflection curves. The period consisted of a $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7-y}\text{Sn}_y$ layer with a thickness of 2 nm and a Si layer with a thickness of 23.5 nm. Following the position of the zero satellite for both the initial sample and annealed at 550°C, it can be concluded that annealing of the sample does not change its average composition. The curves were modeled using Sergey Stepanov's X-ray Server resource (<https://x-server.gmca.aps.anl.gov/>).

The optical properties of multilayer periodic structures were investigated by photoluminescence. Figure 6 shows the PL spectra obtained by excitation of a sample containing a structure of 10 periods with

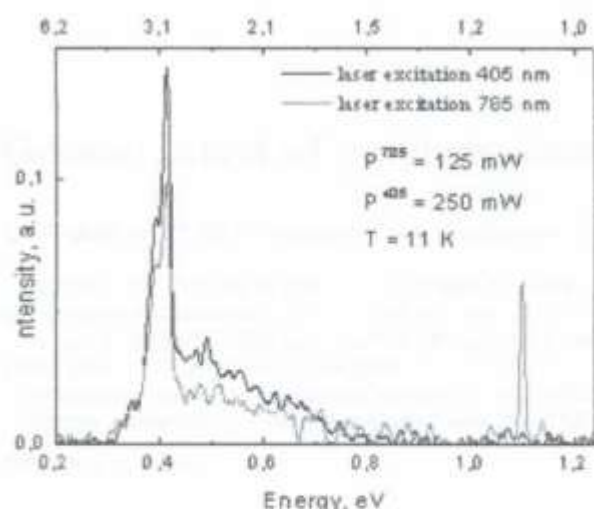


Figure 6. Photoluminescence spectra from samples including a structure with quantum wells $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}/\text{Si}$.

a violet laser with an excitation wavelength of 405 nm and an infrared laser with an excitation wavelength of 785 nm. The period of the structure consisted of a layer $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.63}\text{Sn}_{0.07}$ with a thickness of 2 nm and a layer of Si 7 nm thick. In the case of a violet laser, the radiation passes by about 250 nm, which exactly corresponds to the thickness of an epitaxial film grown on a Si substrate and containing a multilayer periodic structure. Therefore, we see a PL signal in the region of 3 microns associated with a multilayer periodic structure, and there is no signal from a silicon substrate in the region of 1.1 microns. An increase in the excitation length to 785 nm leads to an increase in the absorption depth of radiation, radiation penetrates into the substrate. On the PL spectrum, in addition to the signal in the region of 3 microns, a PL signal from silicon appears in the region of 1.1 microns. However, in this case, the intensity of FL in the long-wave infrared region decreases at a maximum of PL at about 3 microns. Decoding the signal in the middle infrared range requires further calculations of the zone structure of the material with GeSiSn layers. Nevertheless, it can be seen that such structures exhibit PL in the infrared range.

Thus, on the basis of multilayer structures with pseudomorphic GeSiSn layers, a technology for the growth of a material demonstrating a PL signal as in the infrared range was developed.

IV. Conclusion

The growth of multilayer structures with GeSiSn quantum wells has been studied and 2D-3D transi-

tions for GeSiSn films with a high tin content of 14 and 18% have been established. The annealed samples were analyzed by X-ray diffractometry and the region of thermally stable compounds was determined. This temperature range ranges from 300–550°C. A photoluminescence signal in the infrared region from a structure with pseudomorphic GeSiSn layers is demonstrated. A material has been obtained that demonstrates a photoluminescence signal in the infrared range.

Acknowledgements. The study was carried out with the financial support of the RFBR and the Government of the Novosibirsk region within the framework of Project No. 20-42-540013.

References

- [1] S. Kong, J. Heo, F. Boughorbel, Y. Zheng, B. Abidi, A. Koschan, M. Yi, and M. Abidi. *Int. J. Comput. Vision* **71**, 215 (2007).
- [2] L. Chan and S.R. Schnelle. *Opt. Eng.* **52**, 017004 (2013).
- [3] W. Guo, L. Fu, Y. Zhang, K. Zhang, L. Y. Liang, Z.M. Liu, H.T. Cao, and X.Q. Pan. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 042113 (2010).
- [4] S. Palanichamy, J.R. Mohamed, K.D.A. Kumar, P.S.S. Kumar, S. Pandiarajan, L. Amalraj. *Optik* **194**, 162887 (2019).
- [5] A. Nikiforov, V. Timofeev, V. Mashanov, I. Azarov, I. Loshkarev, V. Volodin, D. Gulyaev, I. Chetyrin, I. Korolkov. *Appl. Surf. Sci.* **512**, 145735 (2020).
- [6] A. Gassenq, F. Gencarelli, J. Van Campenhout, Y. Shimura, R. Loo, G. Narcy, B. Vincent, G. Roelkens. *Opt. Exp.* **20**, 27297 (2012).
- [7] S. Assali, J. Nicolas, S. Mukherjee, A. Dijkstra, and O. Moutanabbir. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 25903 (2018).
- [8] V.A. Timofeev, A.I. Nikiforov, A.R. Tuktamyshev, V.I. Mashanov, I.D. Loshkarev, A.A. Bloshkin, A.K. Gutakovskii. *Nanotechnology* **29**, 154002 (2018).
- [9] D. Zhang, L. Jin, J. Li, T. Wen, C. Liu, F. Xu, J. Kolodzey, Y. Liao. *Journal of Alloys and Compounds* **665**, 131 (2016).
- [10] N. von den Driesch, D. Stange, S. Wirths, D. Rainko, I. Povstugar, A. Savenko, U. Breuer, R. Geiger, H. Sigg, Z. Ikonik, J.-M. Hartmann, D. Grützmacher, S. Mantl, and D. Buca. *Small* **13**, 1603321 (2017). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201603321>
- [11] N. von den Driesch, D. Stange, D. Rainko, U. Breuer, G. Capellini, J.-M. Hartmann, H. Sigg, S. Mantl, D. Grützmacher, D. Buca. *Solid State Electronics* **155**, 139 (2019).
- [12] V. Timofeev, A. Nikiforov, A. Yakimov, V. Mashanov, I. Loshkarev, A. Bloshkin, V. Kirienko, V. Novikov, K. Kareva. *Semiconductor Science and Technology* **34**, 014001 (2019).
- [13] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J.M. Hartman, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher. *Nature Photonics* **9**, 88 (2015).
- [14] Y. Zhou, Y. Miao, S. Ojo, H. Tran, G. Abernathy, J.M. Grant, S. Amoah, G. Salamo, W. Du, J. Liu, J. Margo-

- tis, J. Tolle, Y.-H. Zhang, G. Sun, R.A. Soref, B. Li, and S.-Q. Yu. *Optica* **7**, 924 (2020).
- [15] T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, and Y. Suda. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 052103 (2015).
- [16] T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Mimura, T. Matsui, Y. Suda. *J. Mater. Sci.* **50**, 4366 (2015).
- [17] T. Tsukamoto, N. Hirose, A. Kasamatsu, T. Matsui, and Y. Suda. *Electronic Materials Letters* **16**, 9 (2019).
- [18] I.A. Fischer, C.J. Clausen, D. Schwarz, P. Zaumseil, G. Capellini, M. Virgilio, M.C. da Silva Figueira, S. Birner, S. Koelling, P.M. Koenraad, M.R.S. Huang, C.T. Koch, T. Wendav, K. Busch, and J. Schulze. *Phys. Rev. Materials* **4**, 024601 (2020).
- [19] X. Wang, A. Cuervo Covian, L. Je, S. Fu, H. Li, J. Piao, and J. Liu. *Frontiers in Physics* **7**, 134 (2019).
- [20] J. Xie, A.V.G. Chizmeshya, J. Tolle, V.R. D'Costa, J. Menendez, and J. Kouvetakis. *Chemistry of Materials* **22**, 3779 (2010).
- [21] A.I. Nikiforov, V.I. Mashanov, V.A. Timofeev, O.P. Pchelyakov, H.-H. Cheng. *Thin Solid Films* **557**, 188 (2014).

Growth onset of perylene-based nanocrystals

U. Khalilov^{*1,2}, M. Yusupov^{1,2}, A. Tojiboev^{3,4}, P. Nematollahi², D. Husanova¹, S. Mirzaev¹

¹ Laboratory of Thermal Physics of Multiphase Systems, Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of Uzbekistan, Durmon yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

² Research Group PLASMAN, NANOLabCenter of Excellence, Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium

³ University of Geological Sciences, Olimlar str. 64, 100041, Tashkent, Uzbekistan

⁴ National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, University str. 4, 100174, Tashkent, Uzbekistan

Received 10.11.2021

* Corresponding author: e-mail: umedjon.khalilov@uantwerpen.be, Phone: + 998 93 803 0014

Широкое использование органических нанокристаллов требует более глубокого понимания механизмов их зародышеобразования. В частности, предстоит выяснить начало зародышеобразования, хотя были предприняты огромные усилия как в экспериментальных исследованиях, так и в исследованиях с использованием моделирования. В этом исследовании мы проводим моделирование молекулярной динамики (МД), подкрепленное квантово-механическими (DFT) расчетами, чтобы понять механизмы зарождения органических нанокристаллов перилена. Наши расчеты DFT показывают, что молекулярная укладка лицом к лицу и лицом к краю может в конечном итоге привести к образованию нанокристалла перилена типа елочки. С другой стороны, результаты моделирования методом МД показывают образование кластеров, которое продолжается с зарождением кристаллов в форме однонаправленного или разнонаправленного роста, в зависимости от скорости подачи молекулы перилена в вакууме. Это исследование поможет лучше понять процесс управления ростом органических нанокристаллов в современной нанотехнологии.

Ключевые слова: органический нанокристалл, механизм зародышеобразования, молекулярная динамика, квантово-механические расчеты, эффект кластеризации.

The wide application of organic nanocrystals requires a deeper understanding of their nucleation mechanisms. In particular, the onset of nucleation still needs to be elucidated, although tremendous efforts have already been made in both experimental and simulation studies. In this research, we conduct molecular dynamics (MD) simulations, supported by quantum-mechanical (DFT) calculations, to understand the mechanisms of the nucleation onset of organic perylene nanocrystals. Our DFT calculations indicate that face-to-face and face-to-edge molecular stacking can ultimately lead to the formation of a herringbone-style perylene nanocrystal. On the other hand, the results of MD simulations show the formation of clusters, which continues with the crystal nucleation in the form of unidirectional or multidirectional growth, depending on the feeding rate of perylene molecule in vacuum. This research helps to better understand the control of the growth of organic nanocrystals in modern nanotechnology.

Keywords: organic nanocrystal, nucleation mechanism, molecular dynamics, quantum-mechanical calculations, clustering effect.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.256>

I. Introduction

Organic nanocrystals (ONCs) are being used for

several technologies, including pharmaceuticals, agrochemicals, organic electronics, etc. [1, 2]. Because of

their importance, ONC synthesis has been studied for many decades [1, 3].

For the synthesis of ONCs, various fabrication techniques are used, such as the reprecipitation method, supercritical fluid crystallization method, etc [1]. Among these growth techniques, the reprecipitation method is a convenient method for synthesis of ONCs with controlled size and morphology [1]. In particular, in this method, the organic molecules are quickly exposed to the poor solvent surroundings, which induce the nucleation and subsequent growth of the molecules to ONCs. The size and morphology of resulting ONCs can be controlled by means of tuning some parameters, including temperature, stirring speed, etc [1, 2]. Several ONCs are widely fabricated using the reprecipitation method, such as nonlinear optical dyes, fullerene and some polymers and fluorescent dyes [1-3].

Recent studies showed that further successes in application of these nanocrystals require deeper understanding of ONC nucleation and consequent growth mechanisms [3]. Two main theories are used to explain the onset mechanisms of nanocrystal growth, i.e. classical and non-classical nucleation theories [4]. In classical nucleation theory, the crystal nucleation process is followed as single-step mechanism. Namely, crystal nuclei have the same structure as original crystal. On the other hand, non-classical theory explains the crystal nucleation process in two-step mechanisms: an emergence of initial liquid-like clusters followed by an appearance of the crystalline order.

Despite these well-known nucleation theories that explain the ONC synthesis, as well as a number of experimental and simulations studies trying to understand the underlying mechanisms [5], the nature of the onset of nucleation of these functional ONCs is still elusive.

In this study, to support the experimental evidences, we conduct computer simulations, namely, molecular dynamics (MD) simulations together with quantum mechanical (DFT) calculations to understand the mechanisms of the nucleation onset of ONCs from cyclic aromatic hydrocarbon molecules. In particular, using DFT calculations we study initial molecular packing steps of perylene molecules, whereas applying MD simulations, we investigate subsequent clustering mechanisms of perylene molecules in vacuum in order to elucidate the sintering behavior of these organic molecules, thereby considering non-environmental effect.

II. Computational methodology

In this study, we perform MD simulations based

on the ReaxFF reactive potential [6]. The latter is applied to properly describe the interactions between atoms of the system, allowing the MD to simulate both physical and chemical processes, including chemical reactions [7]. In our simulations perylene ($C_{20}H_{12}$) molecules are consecutively inserted into a simulation box at random positions. Initial distance between inserted molecule and already existing (i.e. already added) molecules exceeds 10 Å, so that there are no molecular interactions. The formation ONC clusters from perylene molecules is simulated at room temperature (300 K) using Bussi thermostat (i.e. NVT ensemble) [8]. Prior to thermal equilibration, the energy of the simulation system is minimized using the conjugate gradient method [9]. To support our classical MD results, the DFT calculations are performed using the VASP software [10]. All DFT optimizations are carried out in the generalized gradient approximation (GGA), employing the revised Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) functional [11].

III. Results and discussion

Our quantum mechanical calculations reveal that the perylene molecules (Fig. 1, single) initially form into dimer (Fig. 1, dimer) with cofacial (face-to-face) stacking interactions, due to the presence of π -electrons in the inner (or central) part of these adjacent molecules [12].

At the edges of the perylene molecule, where C-H bonds exist, the electrons are closer to the more negative C atoms [3]. Thus, noncovalent interactions such as electrostatic, induction and London dispersion interactions as well as exchange-repulsion forces lead to the formation of non-bonding C...H links with neighbor molecules [3, 13]. Consequently, such weak attractive non-bonding interactions allow third molecule to be located perpendicular (face-to-edge) to the dimer, thus forming a trimer (Fig. 1, trimer) [12]. The results show that such a packing of molecules (i.e., the formation of trimer) is energetically more favorable, since the interaction energy in the trimer structure is higher than in the dimer structure, i.e., -0.75 eV and -0.38 eV, respectively (see Fig. 1). Note that the interaction energy E_{int} is obtained as a difference between energies of the packed n molecules or cluster E_{clus} and isolated molecules ($E_1, E_2, \dots, E_n$) that belong to the cluster:

$$E_{int} = E_{clus} - (E_1 + E_2 + \dots + E_n). \quad (1)$$

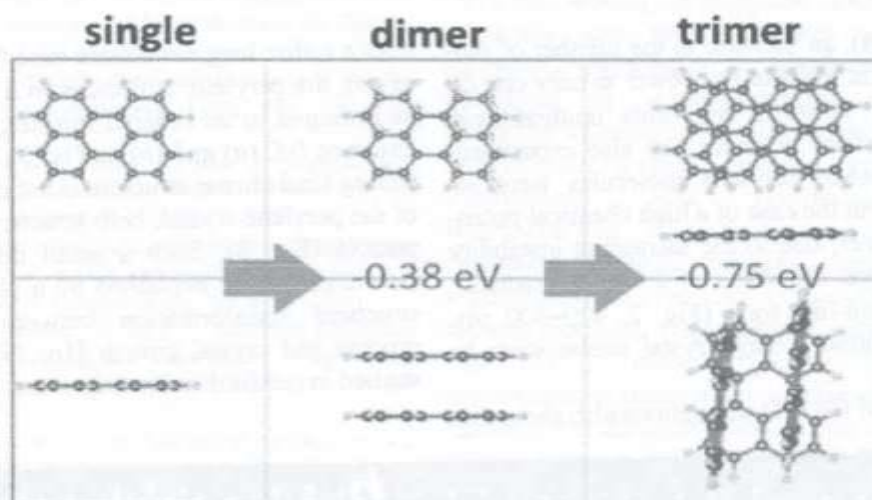


Figure 1. The initial steps of the sequential stacking of perylene molecules, shown in the top view (upper panels) and side view (bottom panels).

In particular, the interaction energy of the cofacial (face-to-face) perylenes in the molecular dimers and trimers (with an intermolecular distance of 3.5 Å) is closer to the energy of pentacene dimers obtained from other quantum mechanical calculations, which ranges from -0.58 eV to -0.97 eV [13]. The formation of both cofacial (due to π - π stacking [12]) and edge-to-face stacking configurations (due to noncovalent interactions [13]) in the structure of packed molecules (or clusters) indicates that the structure of the growing perylene-based nanocrystal belongs to the herringbone arrangement [12].

The formation of clusters is observed in our classical MD simulations. The simulation results reveal that the number of clusters containing different number of molecules gradually increases during the process of molecular packing [14] (Fig. 2).

The results also indicate that the number of molecules in a single cluster is inversely proportional to the number of clusters in a vacuum. In addition, a shape of clusters is gradually transformed with an increase of the number of their molecules. Namely, while a cluster with a small number of perylene molecules expands in all three dimensions



Figure 2. Clustering steps of perylene molecules.

(Fig. 2, 50–60 ps), an increase in the number of molecules in a cluster leads to its growth in only one direction (Fig. 2, 110–125 ps). This unidirectional layer-by-layer growth behavior was also experimentally observed when perylene molecules were inserted faster (i.e. in the case of a high chemical potential) [15]. However, due to the increasing instability of such a structure, the shape of a cluster gradually turns into a round-like form (Fig. 2, 420–500 ps). This process continues until crystal nuclei starts to appear [4].

The results of the MD simulations also show that

after a rather long simulation time (i.e. few hundreds of ns), the perylene molecules in a given cluster can be arranged in an ordered manner, as in the crystal structure (cf. (a) and (b) in Fig. 3). Although the resulting final cluster structure is not the exact structure of the perylene crystal, both structures are quite comparable (Fig. 3). Such a small difference in these structures can be explained by a phase transition or structural transformation between the clustering process and crystal growth [16, 17], which will be studied in our further investigations.

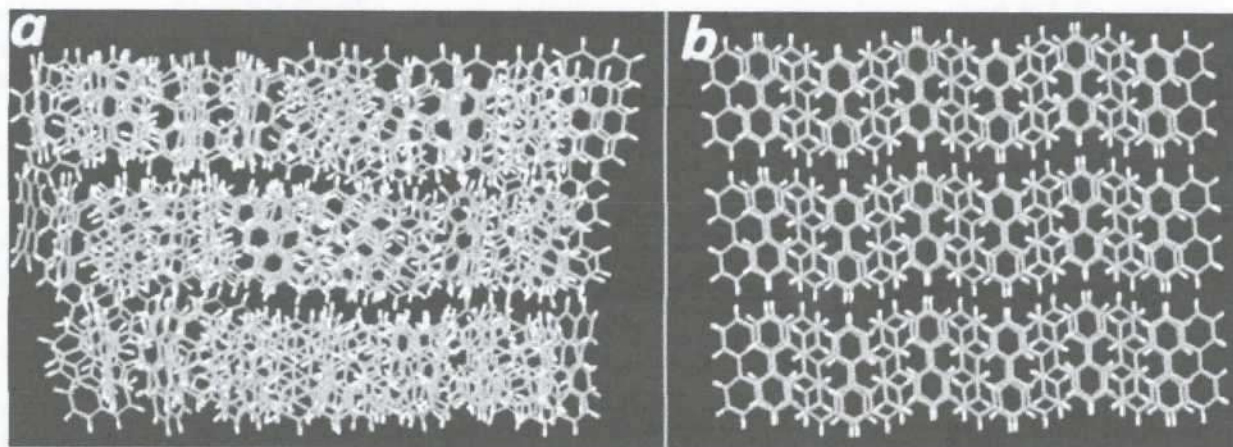


Figure 3. Structure of the obtained cluster (a) and perylene crystal (b).

IV. Conclusions

In this work, the nucleation mechanism of organic nanocrystals is revised using reactive molecular dynamics (MD) simulations and quantum-mechanical (DFT) calculations. In particular, the initial molecular packing and subsequent stages of clustering of the perylene molecules are interpreted using the DFT and MD, respectively. Specifically, we find that cofacial (face-to-face) and face-to-edge stacking modes as well as flux-dependent cluster formation can clarify the underlying mechanisms in the nucleation on set of perylene-based nanocrystals.

Acknowledgements. The computational work was carried out in part using the Turing HPC infra structure of the CalcUAcore facility of the University of Antwerp, a division of the Flemish Supercomputer Centre VSC, funded by the Hercules Foundation, the Flemish Government (department EWI) and the University of Antwerp.

References

- [1] K. Baba, H. Kasai, K. Nishida and H. Nakanishi. Functional organic nanocrystals. Dr. Yoshitake Masuda (Ed.) Nanocrystal (Intech. Open, Rijeka 2011), p. 15. ISBN 978-953-307-199-2 (2011).
- [2] O. Ostroverkhova. Organic optoelectronic materials: mechanism and applications. Chem. Rev. **116**, 13279-13412 (2016).
- [3] L. Rongjin, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu. Micro- and nanocrystals of organic semiconductors. Acc. Chem. Res. **43**, 529-540 (2010).
- [4] R.J. Davey, S.L.M. Schroeder, and J.H. Ter Horst. Nucleation of organic crystals – A molecular perspective. Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 2166-2179 (2013).
- [5] G.C. Sossio, J. Chen, S.J. Cox, M. Fitzner, P. Pedevilla, A. Zen, and A. Michaelides. Crystal nucleation in liquids: open questions and future challenges in molecular dynamics simulations. Chem. Rev. **116**, 7078-7116 (2016).
- [6] A.C.T. Van Duin, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. J. Phys. Chem. A **105**, 9396-9409 (2001).

- [7] Thomas P. Senftle, et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials* 2, 1-14 (2016).
- [8] G. Bussi and M. Parrinello. Stochastic thermostats: comparison of local and global schemes. *Comp. Phys. Commun.* 179, 26-29 (2008).
- [9] M.R. Hestenes, and E. Stiefel. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of Research of the National Bureau of Standard* 49, 409-438 (1952).
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996).
- [11] B. Hammer, L. Hansen, J. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerh of functional. *Phys. Rev. B* 59, 7413-7421 (1999).
- [12] Z. Yao, J. Wang, and J. Pei. Control of π - π stacking via crystal engineering in organic conjugated small molecule crystals. *Cryst. Growth Des.* 18, 7-15 (2018).
- [13] C. Sutton, C. Risko, and J.-L. Brédas. Noncovalent intermolecular interactions in organic electronic materials: implications for the molecular packing vs electronic properties of acenes. *Chem. Mater.* 28, 3-16 (2016).
- [14] Q. Li and Z. Li. Molecular packing: another key point for the performance of organic and polymeric optoelectronic materials. *Acc. Chem. Res.* 53 (2020) 962-973.
- [15] Y. Lai, H. Li, J. Pan, J. Guo, L. Kang, and Z. Cao. Synthesis of ultrathin nanosheets of perylene. *Cryst. Growth Des.* 15, 1011-1016 (2015).
- [16] S. Jeon et al. *Science* 371, 498-503 (2021).
- [17] T. Nakamuro, M. Sakakibara, H. Nada, K. Harano, and E. Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.* 143, 1763-1767 (2021).

Перилен асосидаги нанокристаллар ўсишининг илк босқичлари

У. Халилов^{1,2}, М. Юсупов^{1,2}, А. Тожибоев^{3,4},
П. Нематоллахи², Д. Хусанова¹, С. Мирзаев¹

¹ Ўзбекистон Фанлар академияси Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси. 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

² PLASMANT tadqiqot guruhi, Nano lab. markazi, kimyo b'limi, Antverpen universiteti, Universiteits plein 1, 2610, Antverpen, Belgiya

³ Geologiya fanlari universiteti, Olimlar kўchasi 64-uy, 100041, Toshkent, Ўзбекистон

⁴ Mirzo Ulugbek nomidaagi Ўзбекистон Milliy universiteti, Universitet kўchasi 4, 100174, Toshkent, Ўзбекистон

Органик нанокристаллардан кенг фойдаланиш уларнинг илк ҳосил бўлиш механизмларини яхшироқ тушунишни талаб қилади. Гарчи экспериментал ва моделлаштириш билан боғлиқ tadqiqotlarda бу бўйича жуда ката ишлар амалга оширилган бўлсада, нишона структура ҳосил бўлишининг илк босқичлари ҳалигача мавҳумлигича қолмоқда. Биз ушбу tadqiqotlarимизда органик перилен нанокристалларининг нуклеация (ядроланиш) механизмларини яхшироқ тушуниш мақсадида квант механик (DFT) ҳисоб-китоблари билан қўллаб-қувватланган молекуляр динамика (MD) моделлаштириш tadqiqotларини амалга оширдик. Хусусан, бизнинг DFT ҳисоб-китобларимиз шунга далолат қилдики, юзма-юз ва юз-ён молекуляр тўпланишлар охир-оқибатда арчасимон перилен нанокристаллининг шаклланишига олиб келиши мумкин. Бошқа томондан эса, MD моделлаштириш натижалари вакуумдаги перилен молекулаларининг киритилиш тезлигига боғлиқ ҳолда бир томонлама ёки кўп йўналишли ўсиш шаклидаги нишона кристалларини акс эттирадиган кластерларнинг шаклланиши мумкинлигини кўрсатади. Ушбу tadqiqot замонавий нанотехнологияда органик нанокристал ўсиши бошқарувини яхшироқ тушунишга ёрдам беради.

Калит сўзлар: органик нанокристал, нуклеация механизми, молекуляр динамика, квант-механик ҳисоблашлар, кластерланиш эффекти

Study of stabilization of self-assembly processes in fullerene C_{60} solution

U.K. Makhmanov^{*1,2}, A.M. Kokhkharov¹, Sh.A. Esanov¹, B.A. Aslonov¹, B.A. Sindarov¹, Z. Bekmurodov¹

¹ Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U.A. Arifov, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 33, Durmon yuli str., 100125, Tashkent, Uzbekistan

² National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 4, University str., 100174, Tashkent, Uzbekistan

Received 15.10.2021

* Corresponding author: e-mail: urol_m@mail.ru, Phone: +998 90 355 99 47

Методом рефрактометрии исследована динамика изменения показателя преломления растворов фуллерена C_{60} в ксилоле при различных концентрациях. Установлено, что отклонение от линейной зависимости показателя преломления от концентрации C_{60} происходит при концентрации $C_{60} \sim 1.8$ мг/мл, что связано с наибольшим количеством молекулярных взаимодействий между C_{60} – C_{60} и образованием на их основе крупных нанокластеров в растворе. Методом динамического рассеяния света (ДРС) установлено, что конечный размер нанокластеров C_{60} в растворе зависит от начальной концентрации растворенного вещества. Более высокая начальная концентрация C_{60} приводит к синтезу крупных в диаметре нанокластеров. Методом оптической спектроскопии изучены процессы самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в растворе ксилола во времени. Обсуждается характер устойчивости синтезированных нанокластеров фуллерена в растворе. Полученные результаты имеют особое значение для многочисленных приложений нанотехнологии для понимания процессов самосборки и разработки новых наноматериалов.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , раствор в ксилоле, оптические спектры, рефрактометр, наноструктура, кластерообразование, стабильность.

The dynamics of changes in the values of the refractive index of solutions of C_{60} in xylene at various concentrations has been studied by the refractometric method. It was found that the deviation from the linear form of the dependence of the refractive index on the C_{60} concentration occurs at a C_{60} concentration of ~ 1.8 mg/ml. The deviation is associated with the largest number of molecular interactions between C_{60} – C_{60} and the formation of large nanoclusters on their basis in solution. It was found by the dynamic light scattering (DLS) that the final size of C_{60} nanoclusters in solution depends on the initial concentration of the solute. A higher initial concentration of C_{60} leads to the synthesis of nanoclusters with a larger diameter. Using the method of optical spectroscopy, the processes of self-organization of fullerene C_{60} molecules in a xylene solution in time are studied. The character of stability of synthesized fullerene nanoclusters in solution is discussed. The results obtained are of particular importance for numerous applications of nanotechnology for understanding self-assembly processes and the development of new nanomaterials.

Keywords: fullerene C_{60} , solution in xylene, optical spectra, refractometer, nanostructure, cluster formation, stability.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.257>

I. Introduction

Research on carbon-containing nanomaterials, in particular allotropic modifications of carbon, will be crucial for the future of science and technology. Allotropes of pure carbon nanostructured materials such as fullerenes, graphene, and carbon nanotubes have generated a lot of interest due to their chemical and physical properties [1]. Each carbon allotrope exhibits different properties depending on its structure and size. For example, according to carbon hybridization, fullerenes have sp^2 -hybridized carbon atoms [2].

Fullerenes C_n ($n=60, 70$) have a quasi-spherical shape of carbon allotropy and were discovered as a result of laser evaporation of graphite with the help of Kroto's group in 1985 [3], which received the Nobel Prize in 1996 for this discovery. Fullerenes C_n ($n=60, 70$) are the most studied elements of the future nano era. Fullerenes exhibit unique physical properties that have great potential for widespread use, such as solar cells [4-5], super-capacitors [6-7], diode [8], gas storage [9-10], scanning tunneling microscope tips [11], nanoelectronics [12-14], phototherapy [15-16], pharmaceutical [17] and biomedical applications [18-20].

The most stable and peculiar molecule of Buckminsterfullerene C_{60} is soluble in many non-polar organic solvents [21]. At the same time, non-polar solvents such as toluene, xylene, carbon disulfide, dichlorobenzene, etc., are commonly used to recover fullerene (C_{60}) from freshly prepared carbon black after the synthesis process. In addition, C_{60} fullerene exhibits unique optical properties that have high potential for wide photo-optical applications [22]. Fullerene C_{60} solutions are characterized by the formation of clusters of fullerene molecules in them [23-24], the formation of which occurs within several months after dissolution. The latter fact makes it possible to study in detail the processes occurring in the system at various stages of aggregation. However, there are few data on the temporal changes in the self-assembly processes of C_{60} fullerene molecules in weakly polar solvents, for example, in xylene.

In this work, we demonstrate new experiment measurements of refractive index of solutions of C_{60} in xylene that will be useful to determine crucial concentration at which cluster formation is stable. We also study of optical absorption characteristics of C_{60} solutions over time to determine the structural stability of the colloidal system.

II. Materials and methodology

In the experiments, we used fullerene C_{60} powder (SES Research, USA) with a purity of less than 99.8% and an organic solvent-xylene of analytical purity from Sigma Aldrich (USA).

To prepare the initial solution, the previously weighed mixtures C_{60} -xylene were mechanically stirred in a laboratory magnetic stirrer "Vortex Dlab MX-S" for 0.5 h at a temperature of $\sim 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

The refractive indices of C_{60} fullerene solutions were determined using an Atago PAL-BX/RI digital refractometer (Atago, Japan) with a measurement error of <0.0001 . The measurements are carried out at ~ 589.3 nm, the wavelength of the atomic sodium D_1 -line. For the refractive index measurements, C_{60} solutions in xylene were prepared in a concentration range of C_{60} ~ 0.4 – 3.0 mg/ml.

The geometrical sizes of the synthesized mC_{60} nanoclusters (where m is the number of fullerene C_{60} molecules in nanocluster) were measured by dynamic light scattering (DLS) on a Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Instruments, Oxford, UK).

Electronic absorption spectra of C_{60} solutions were recorded using UV-2700 UV-Vis spectrometer with a spectral resolution of ~ 0.1 nm and wavelength scanning from 185 to 900 nm (Shimadzu, Japan).

III. Results and discussion

First of all, we investigate the relationship between the self-assembly of the C_{60} molecules and the change in the refractive indices of the C_{60} fullerene solution. The dependence of the experimental refractive indices of fresh prepared solution of fullerene C_{60} in xylene on the concentration of the solute is shown in Figure 1. The change in the value of the refractive index of the solution with an increase in the concentration of the solute should be dependent on the degrees of intermolecular interactions C_{60} – C_{60} and C_{60} –xylene. It can be seen that in the concentration range of fullerene C_{60} in a solution of ~ 0.4 – 1.6 mg/ml, the value of the refractive index of the solution increases linearly. In our opinion, in this case, both C_{60} – C_{60} and C_{60} –xylene intermolecular interactions occur in the solution. As a result, a xylene molecule forms a layer around C_{60} molecules in solution, and ultimately small mC_{60} nanoclusters are synthesized on their basis. However, it can be seen from Fig. 1 that starting with a concentration of C_{60} in a solution of ~ 1.8 mg/ml, the angle of the dependence line decreases markedly. This indirectly shows that in the concentration of C_{60} in solution from ~ 1.8 mg/ml to ~ 3.0 mg/ml intermolecular interactions

C_{60} - C_{60} are enhanced. The latter lead to the formation of rather large mC_{60} nanoclusters only on the basis of the fullerene C_{60} . The below measured results by the DLS method confirm the latter assumption.

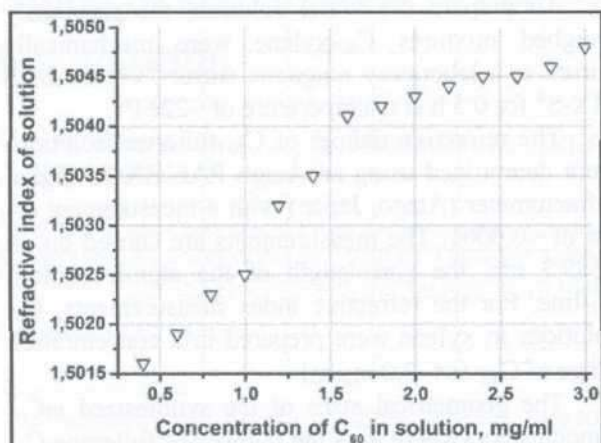


Figure 1. Dependence of the refractive index values of a fresh solution of C_{60} in xylene on the concentration of C_{60} in the solution.

The results of dynamic light scattering for fullerene C_{60} in xylene at two different concentrations of C_{60} are shown in Fig. 2. At a concentration of C_{60} ~1.05 mg/ml in xylene, the histogram shows monomodal peak in the size range of mC_{60} nanoclusters with a diameter of ~145–180 nm (see histogram 1). In this case, the average size of fullerene nanoclusters corresponds to ~163 nm.

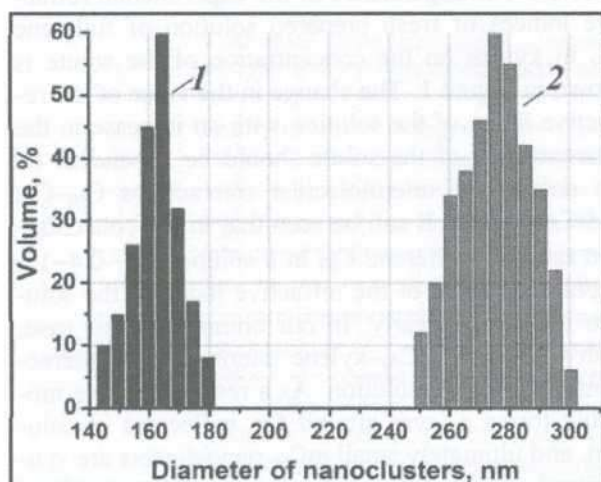


Figure 2. The size distribution of mC_{60} nanoclusters in the freshly prepared fullerene solution in xylene at two different solute concentrations: ~1.05 mg/ml (1) and ~1.85 mg/ml (2).

At a concentration of C_{60} ~1.85 mg/ml in xylene, the monomodal peak becomes with a broader particle size distribution from ~250 to ~300 nm (see histogram 2). The average size of mC_{60} nanoclusters in xylene for this concentration is ~275 nm. With an increase in the concentration of C_{60} fullerene in solution, additional self-aggregation of fullerene molecules is observed, which manifests itself in the form of a shift in the value of the hydrodynamic diameter of mC_{60} nanoclusters to a region of large sizes (see Fig. 2). In previous studies [25–26], it was shown that the synthesis of C_{60} nanoclusters occurs inside a two-component solvent xylene+tetrahydrofuran and toluene+tetrahydrofuran.

In this article also, changes in the absorbance of a C_{60} solution in xylene over time will be investigated using UV/visible spectrometry. Figure 3 shows the changes in the measured values of the optical density of a freshly prepared solution of fullerene C_{60} for different storage times. Measurements were performed at a fixed wavelength of ~336 nm. The fixed concentration of C_{60} in solution was ~1.85 mg/ml. As can be seen, inside a freshly prepared solution, the process of self-assembly of C_{60} molecules immediately begins and lasts up to 15 days, naturally, in this case, the optical density values gradually increase.

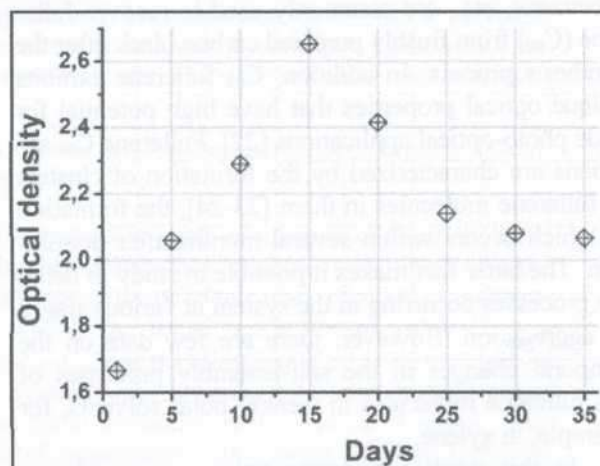


Figure 3. Change in the values of optical density of solutions of fullerene C_{60} at a fixed concentration of C_{60} ~ 1.85 mg/ml in xylene with different storage times of solutions. The measurements were carried out at a fixed wavelength of ~336 nm.

After 15 days of storage of the solution, the intensity of absorption is completely reduced, although the C_{60} solution remains colloidal. The results show

that the optical density of the C₆₀ solution after storage for 30 and 35 days is practically indistinguishable, which allows us to conclude that the stability of the synthesized C₆₀ fullerene clusters in solution has been achieved.

The used high precision methods and the experimental results obtained can be used to analyze the character of the solvent-solute interaction in a wide range of practical applications in nanochemistry and nanophysics.

IV. Conclusion

We have investigated the stabilization of self-assembly processes of C₆₀ fullerene molecules inside the fresh prepared solution by the refractometric, DLS and optical absorption spectroscopy methods. It was determined that the change in the value of the refractive index of the C₆₀ solution in xylene with an increase in the concentration of the solute should depend on the enhancement of the inter-molecular interactions C₆₀-C₆₀ and C₆₀-xylene. The critical concentration of C₆₀ in the solution (~1.8 mg/ml), which indicates the enhancement of intermolecular interactions only C₆₀-C₆₀ and the synthesis of nanoclusters only on the basis of fullerene C₆₀, was established by refractometry.

The DLS results showed that the geometric dimensions of the synthesized mC₆₀ nanoclusters are determined by the initial concentration of C₆₀ in the solution. An increase in the initial concentration of fullerene C₆₀ in solution leads to an increase in the diameters of synthesized mC₆₀ nanoclusters in solution.

Prolonged spectrometric observations of the C₆₀ solution in the UV/visible range made it possible to conclude that the synthesized mC₆₀ nanoclusters are highly structurally stable upon long-term storage for 30 days at room temperature in a dark place.

The experimentally obtained results on the formation of mC₆₀ nanoclusters in a fresh solution and their achievement on stability in solution, apparently, open up some new possibilities for obtaining new structurally stable functional nanomaterials based on nanosized particles for micro- and opto-electronic devices, nanocomposites, photodetectors, solar cells, energy storage devices and biosensors.

Acknowledgements. The Foundation for Basic Research of the Academy of Sciences of Uzbekistan: "Investigation of the physical regularities of the self-organization processes of organic nanoscale materials in liquid systems and the production of thin sim-

gle-layer semiconductor films for nanotechnology and microelectronics". We are very grateful to the Government of Latvia for providing a research scholarship and assistance in completing a scientific internship at the Institute of Chemical Physics of University of Latvia.

References

- [1] S.K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, and C. Nayak. *Crit. Rev. Solid. State* **41**, No.4, 257 (2016). doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206
- [2] M. Sola, J. Mestres, and M. Duran. *J. Phys. Chem.* **99**, 10752 (1995). doi.org/10.1021/j100027A013
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985). doi.org/10.1038/318162a0
- [4] G.V. Dubacheva, C.K. Liang, and D.M. Bassani. *Chem. Rev.* **256**, 2628 (2012). doi.org/10.1016/J.CCR.2012.04.007
- [5] S.V. Kesava, Z. Fei, A.D. Rimshaw, C. Wang, A. Hexemer, J.B. Asbury, M. Heeney, and E.D. Gomez. *Adv. Energy Mater.* **4**, No.11, 1400116 (2014). doi.org/10.1002/aenm.201400116
- [6] X. Li, and B. Wei. *Nano Energy* **2**, 159 (2013). doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008
- [7] Z. Peng, Y. Hu, J. Wang, S. Liu, Ch. Li, Q. Jiang, J. Lu, X. Zeng, P. Peng, and F.-F. Li. *Adv. Energy Mater.* **9**, No.11, 1802928 (2019). doi.org/10.1002/aenm.201802928
- [8] C. Xiao-man, Z. Huo, Z. Wang, R.-L. Wu, S. Yin. *Chinese Phys. Lett.* **27**, 017303 (2010). doi.org/10.1088/0256-307X/27/1/017303
- [9] Y. Takahashi, and K. Yamazaki. *J. Japan Inst. Metals* **67**, No.3, 116 (2003). doi.org/10.2320/jinstmet1952.67.3_116
- [10] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, and M. Márquez. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9741 (2006). doi.org/10.1021/ja058330c
- [11] J. Resh, D. Sarkar, J. Kulik, J. Brueck, A. Ignatiev, and N.J. Halas. *Surface Science* **316**, No.1-2, L1061 (1994). doi.org/10.1016/0039-6028(94)91123-1
- [12] J. Bartelmeß, and S. Giordani. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 1980 (2014). doi.org/10.3762/bjnano.5.207
- [13] M.R. Benzigar, S. Joseph, H. Ilbeygi, D.-H. Park, S. Sarkar, G. Chandra, S. Umapathy, S. Srinivasan, S.N. Talapaneni, and A. Vinu. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57**, 569 (2018). doi.org/10.1002/anie.201710888
- [14] S. Das, and M.J. Presselt. *Mater. Chem. C* **7**, 6194 (2019). doi.org/10.1039/C9TC00889F
- [15] Y. Iwamoto, and Y. Yamakoshi. *Chem. Commun.* **46**, 4805 (2006). doi.org/10.1039/B614305A
- [16] Y.S. Youn, D.S. Kwag, and E.S. Lee. *J. Pharm. Investig.* **47**, 1 (2017). doi.org/10.1007/s40005-016-0282-8
- [17] C. Parlak, Ö. Alver and P. Ramasami. *Main Group Metal Chemistry* **39**, No.5-6, 145 (2016). doi.org/10.1515/mgmc-2016-0031
- [18] D.Y. Lyon, L.K. Adams, J.C. Falkner, and P.J.J. Alvarez. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4360 (2006). doi.org/10.1021/es0603655
- [19] E. Castro, A.H. Garcia, G. Zavala, and L. Echegoyen. *J. Mater. Chem. B* **5**, 6523 (2017). doi.org/10.1039/C7TB00855D
- [20] Z. Wang, T. Hu, R. Liang, and M. Wei. *Front. Chem.* **8**, 320 (2020). doi.org/10.3389/fchem.2020.00320

- [21] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.K. Piartman, A.A. Blokhin, and A.A. Kopyrin. *J. Chem. Eng.* **55**, 13 (2010). doi.org/10.1021/JE900296S
- [22] J. Huang, and Y. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 203505 (2007). doi.org/10.1063/1.2807278
- [23] V. Georgakilas, F. Pellarini, M. Prato, and D.M. Guldi, M. Melle-Franco and F. Zerbetto. *PNAS* **99**, No.8, 5075 (2002). doi.org/10.1073/pnas.072006599
- [24] A.M. Kokhkhharov, S.A. Bakhramov, E.A. Zakhidov, U.K. Makhmanov, and Sh.P. Gofurov. *J. Kor. Phys. Soc* **64**, No.10, 1494 (2014). doi.org/10.3938/jkps.64.1494
- [25] U.K. Makhmanov, A.M. Kokhkhharov, and S.A. Bakhramov. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* **27**, No.3, 273 (2019). doi.org/10.1080/1536383X.2019.1570922
- [26] U.K. Makhmanov, A.M. Kokhkhharov, S.A. Bakhramov, and D. Erts. *Lith. J. Phys.* **60**, No.3, 194 (2000). doi.org/10.3952/physics.v60i3.4306

C₆₀ фуллеренни эритмасида ўз-ўзидан йиғилиш жараёнлари барқарорлигини ўрганиш

У.К. Махманов^{1,2}, А.М. Коххаров¹, Ш.А. Эсанов¹, Б.А. Аслонов¹, Б.А. Синдаров¹, З. Бекмуродов¹

¹ ЎзР ФА У.А. Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

² Мирзо Ўлугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети, Университет кўчаси 4, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Рефрактометрия усули ёрдамида C₆₀ фуллереннинг ксилолдаги эритмасининг нур синдириш кўрсаткичи қийматларининг ўзгариш динамикаси ўрганилди. C₆₀ концентрацияси ~1.8 мг/мл бўлганда, нур синдириш кўрсаткичининг C₆₀ концентрациясига чизикли боғлиқлигидан четлашиш кузатилди. Бу четлашиш C₆₀-C₆₀ ўртасидаги кўп миқдордаги молекуляр ўзаро таъсирлар ва эритмада катта ўлчамдаги нанокластерларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Ёруғликнинг динамик сочилиши (ЁДС) методи ёрдамида эритмаларда синтезланган C₆₀ нанокластерлари ўлчами эриган модданинг дастлабки концентрациясига боғлиқлиги ўрнатилди. C₆₀ нинг юқорироқ концентрацияси каттарок диаметрдаги нанокластерлар синтезига олиб келади. Ксилол эритмасида C₆₀ фуллерен молекулаларининг вақт бўйича ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнлари оптик спектроскопия ёрдамида ўрганилди. Эритмада синтез қилинган фуллерен нанокластерларининг барқарор-лиги хусусияти муҳокама қилинди. Олинган натижалар нанотехнологияда ўз-ўзидан йиғилиш жараёнларини тушуниш ва янги наноматериалларни ишлаб чиқишда муҳим аҳамиятга эга.

Калит сўзлар: C₆₀ фуллерен, ксилолдаги эритма, оптик спектрлар, рефрактометр, наноструктура, кластер ҳосил бўлиши, барқарорлик.

Исследования наночастиц карбида вольфрама, полученных плазмохимическим методом

Х.Б. Ашуров¹, В.Н. Арустамов¹, И.Х. Худайкулов¹, Ж.Р. Равшанов^{1,2}, Д.Т. Усманов^{*1}

¹Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан

²Навоийский государственный горный институт, ул. Таробий 72, 210100, Навои, Узбекистан

Получена 15.10.2021

* Corresponding author: e-mail: usmanov@iplt.uz, Phone: +998 71 262 32 54

Разработана экспериментальная установка для плазмохимического синтеза нанопорошков карбида вольфрама, которая позволяет получать их непосредственно из оксида вольфрама, для создания наноструктурных твердых сплавов. Синтез нанопорошков карбида вольфрама осуществлен в плазме электродугового разряда низкого вакуума. Изучены возможности использования различных связующих для изготовления брикетов (таблеток) из порошков оксида вольфрама. Полученные нанопорошки карбида вольфрама были проанализированы рентгенофазовым анализом (порошковый дифрактометр), рамановской спектроскопией и микроскопией. Выяснено, что при синтезе нанопорошков карбида вольфрама формируются различные фазы, такие как WC, W₂C и WC_{1-x}, которые объясняются параметрами электродугового разряда и распределением прекурсоров.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, карбид вольфрама, нанопорошки, вакуумный электродуговой разряд, рентгенофазовый анализ.

An experimental setup for the plasma-chemical synthesis of tungsten carbide nanopowders has been developed, which allows the nanopowder to be obtained directly from tungsten oxide to create nanostructured hard alloys. The synthesis of tungsten carbide nanopowders was carried out in the plasma of an electric arc discharge of a low vacuum. The possibilities of using various binders for the manufacture of briquettes (tablets) from tungsten oxide powders have been studied. The resulting tungsten carbide nanopowders were analyzed by X-ray phase analysis (powder diffractometer), Raman spectroscopy, and microscopy. It was found that during the synthesis of tungsten carbide nanopowders the various phases such as WC, W₂C and WC_{1-x} are formed, which are explained by the parameters of the electric arc discharge and the distribution of precursors.

Keywords: plasma-chemical synthesis, tungsten carbide, nanopowders, vacuum electric arc discharge, X-ray phase analysis.

DOI: <https://doi.org/10.52304/ujp.23i3.258>

1. Введение

Одной из востребованных задач в технике является получение недорогих материалов и сплавов, которые имеют подходящие физико-химические и механические свойства. Карбид вольфрама WC является одним из них, и активно

применяется в технике для изготовления инструментов, требующих высокой твердости и коррозионной стойкости. Характеристики твердых сплавов и композиционных материалов на основе карбидов зависят от размеров частиц карбидной фазы. Уменьшение размера нанопорошков (НП) приво-

дит к существенному улучшению физико-механических свойств материалов [1]. В настоящее время для синтеза НП карбида вольфрама применяются разные физические и химические методы [2-9], но каждый из них имеет свои недостатки и преимущества. Большинство предлагаемых методов синтеза предусматривает получение НП вольфрама с последующей карбидизацией наночастиц металлического вольфрама [10]. Этот путь заведомо приводит к удорожанию получаемого продукта, требуя дополнительно огромных материальных и энергетических затрат.

Таким образом, вопросы, связанные, с одной стороны, с повышением производительности способа синтеза и уменьшением себестоимости НП, с другой стороны, с увеличением селективности получаемого материала по фазовому составу, требуют своего решения. Одним из обнадеживающих методов получения НП карбида вольфрама является синтез в плазме электродугового разряда низкого давления [11].

В работе [12] сообщается о применимости метода вакуумного электродугового разряда для синтеза карбидов металлов ZrC , TiC , WC при распылении в ацетилене, разбавленном аргоном или водородом. Найдено, что наиболее эффективным углеводородным реагентом является ацетилен, так как он имеет чрезвычайно высокую запасенную химическую энергию (226.8 кДж/моль), зависящую от формирования тройной связи, за счет участия которой в образовании карбидов в реакции ацетилена и металла усиливается экзотермический эффект. К настоящему времени синтез НП карбидов не только осуществляется вакуумным дуговым методом, а также появилось несколько работ, в которых синтез был проведен в атмосфере с использованием той же техники [13].

Целью настоящей работы является получение нанопорошков карбида вольфрама в процессе плазмохимического восстановительного синтеза непосредственно из оксида вольфрама в плазме электродугового разряда низкого вакуума с использованием различных связующих и исследование их физико-химических параметров.

II. Экспериментальная часть

Синтез нанопорошков WC осуществлен с использованием специально разработанной экспериментальной установки низкотемпературной плазмы вакуумного электродугового разряда. Для реализации процесса синтеза НП карбида вольфрама

вакуумно-дуговым методом разработана электродная система коаксиального типа. Упрощенная схема камеры вакуумного дугового разряда представлена на рис. 1. В этой системе зажигание электрической дуги, имеющей ток разряда, равный 80–200 А, и напряжение разряда, равное 20–30 В, производится между графитовым электродом (катод) и композитным (анод) электродом.

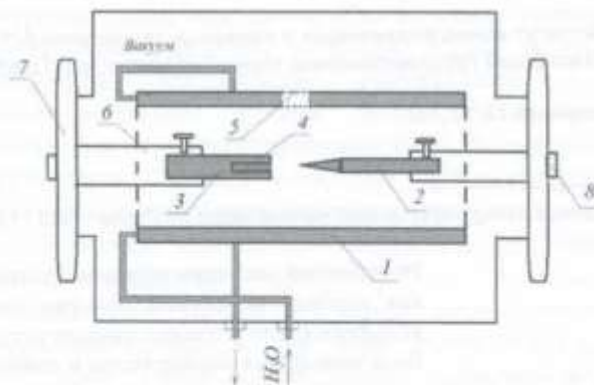


Рисунок 1. Электродная система отработки процесса получения нанопорошков вакуумно-дуговым методом: 1 – охлаждаемый экран, 2 – графитовый электрод-анод, 3 – графитовый электрод-катод, 4 – образец, 5 – технологическое отверстие для иницирования вакуумной дуги, 6 – держатель, 7 – фланец, 8 – ввод.

Композитный электрод представляет собой графитовый стержень с просверленной полостью по центру, наполненной кислород-содержащим соединением вольфрама, выбранным из группы, содержащей WO_3 , $W(CO)_6$, причем массовое содержание графита и соединений вольфрама выбирают в соотношении, равном от 1:0.5 до 1:2. Поддержание условий горения дуги осуществляется варьированием межэлектродного распыления композитного электрода в электрической дуге. Образованные частицы в процессе такого взаимодействия осаждаются на охлаждаемую внутреннюю поверхность специального цилиндрического электрода 1, в котором коаксиально размещена электродная система, состоящая из анода и составного катода 2, 3. Относительное давление поддерживалось в камере в пределах 1×10^{-3} Торр.

Одной из важных задач синтеза нанопорошков является брикетирование прекурсоров.

Чтобы синтезировать НП карбида вольфрама сначала была разработана методика изготовления

таблетки (брикетов), состоящей из порошков оксида вольфрама и связующих материалов, таких как технический углерод (сажа), щавелевая кислота и глюкоза. Для изготовления таблеток из порошка оксида вольфрама и связующих материалов сконструирована пресс-форма, которая состоит из двух частей: пуансон и матрица. На рис. 2 представлены таблетки оксида вольфрама, созданные методом прессования без связующего элемента и со связующим элементом. В качестве связующего материала использованы порошок технического углерода (в соотношении 3:1) и глюкоза (WO_3 90%, С 5% и глюкоза 5%). Полученные таблетки были помещены внутрь графитового электрода.

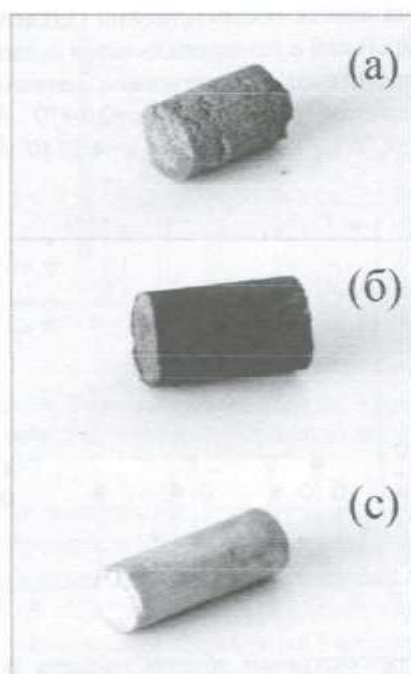


Рисунок 2. Образцы, полученные прессованием порошка оксида вольфрама со связующим материалом: *a* – без связующего элемента, *b* – таблетка со связующим порошком технического углерода (в соотношении 3:1), *c* – таблетка, в которой в качестве связующего материала использована глюкоза (WO_3 90%, С 5% и глюкоза 5%).

Синтез НП карбида вольфрама в плазме электродугового разряда проведен испарением таблетки. Все синтезированные нанопорошки были обмыты перед анализом. Рентгенофазовый анализ синтезированных нанопорошков проведен порошковым рентгеновским дифрактометром XRD-6100 (Shimadzu, Japan). Для получения рентгеновских

спектров использовано $\text{CuK}\alpha$ -излучение $\lambda=1.540600 \text{ \AA}$ с постоянной скоростью вращения детектора 4 град/мин с шагом 0.05 град в интервале углов 2θ , угол сканирования менялся от 10° до 80° . Спектр комбинационного рассеяния света нанопорошков WC получен с помощью InViaTM Raman спектрометра (Renishaw, Great Britain) с применением источника возбуждения Cobolt CW 532 nm DPSS лазера с длиной волны излучения $\lambda=532 \text{ нм}$.

III. Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведена рентгенограмма нанопорошков карбида вольфрама, полученная в низкотемпературной плазме вакуумного электродугового разряда.

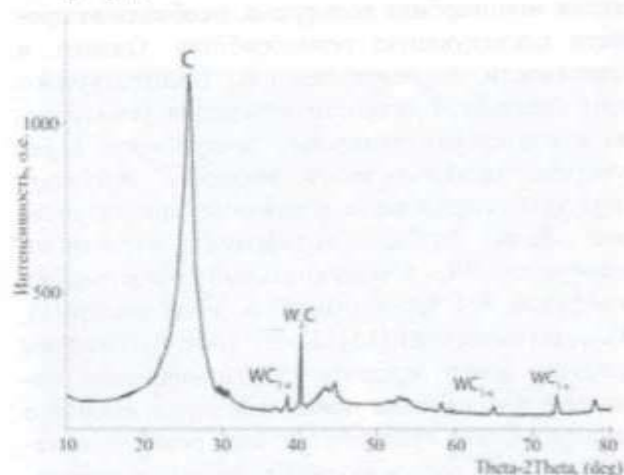


Рисунок 3. Рентгенограмма образца порошков WC со связующим материалом глюкоза.

Спектр нанопорошков был получен при углах $\theta-2\theta$ (full profile analysis). Нанопорошки WC получены с использованием таблетки, в которой связующим была глюкоза. Полученные нанопорошки сначала очищали (мыли), затем подвергали рентгенофазовому анализу. Как известно, интенсивность рефлексов каждой фазы зависит от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации. Из рентгенограммы видно, что исследуемый объект состоит из нескольких фаз, каждой фазе соответствует своя собственная дифракционная картина. Интенсивности рефлексов каждой фазы зависят от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации. Пики на рентгенограмме, показанные на рис. 3, указывают на присутствие фазы C, полукарбида вольфрама W_2C и кубического карбида вольфрама WC_{1-x} .

Уширение пика С означает, что в этих композитах С имеет очень маленький размер частиц. Пиков монокарбида вольфрама WC не наблюдалось в рентгенограмме. В работе [14] получены наноразмерные порошки карбида вольфрама с использованием плазмохимического метода. В качестве источника углерода использованы углеводороды.

Для синтеза нанопорошков карбида вольфрама авторы использовали различные прекурсоры, такие как WC_{16} , WF_6 , $W(CO)_6$, $(5(NH_4)_2O_{12}WO_3 \cdot 5H_2O)$ и $CoWO_4$. Полученными конечными продуктами являются WC_{1-x} и W_2C , но последующая термообработка полученных нанопорошков с применением водорода выводит фазу WC_{1-x} полностью науглероженной до WC. Отсюда следует, что если нужно было получить нанопорошки монокарбида вольфрама, необходимо провести последующую термообработку. Однако, в зависимости от реализованного температурного поля градиентов скорости изменения температуры и отношения начальных прекурсоров, в результате электродугового процесса получают продукты, содержащие различные кристаллические фазы карбида вольфрама: монокарбид вольфрама WC (гексагональный), полукарбид вольфрама W_2C (ромбический и гексагональный), WC_{1-x} (кубический) [15]. Более того, в конечном продукте часто встречаются одновременно несколько фаз карбида вольфрама из-за высокого температурного градиента в зоне реакции и неравномерного распределения исходных прекурсоров в объеме зоны реакции. Как правило, частицы характеризуются широким распределением размеров от нанометров до микрометров и часто встроенные в углеродную матрицу или в углеродные оболочки. Это связано с избытком углерода как в материале электродов, так и в исходном предшественнике. Исходя из этого, можно сказать, что при синтезе НП карбида вольфрама был высокий градиент температуры, и это сказывалось на формировании наночастиц карбида вольфрама. Анализ рентгенограмм показывает, что аморфизация порошка составляет 13.3%, а кристалличность – 86.7%.

На рис. 4 представлена рентгенограмма НП карбида вольфрама, полученная от таблетки с щавелевой кислотой. Спектр образца получен при угле 2θ (phase analysis). Из рисунка видно, что исследуемый нанопорошок состоит из нескольких фаз, каждой фазе соответствует своя собственная дифракционная картина, также интенсивность

рефлексов каждой фазы зависит от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации. При углах 2θ в 31.45° , 35.65° , 48.4° , 64.1° , 73.3° , 66.1° , 75.9° и 76.95° наблюдались дифракционные рефлексы, соответствующие наночастицам монокарбида вольфрама WC. А при углах 2θ 34.5° , 38.2° , 39.6° и 52.3° наблюдались дифракционные рефлексы, соответствующие наночастицам полукарбида вольфрама W_2C . Интенсивный рефлекс при угле 26.6° соответствовал графиту [16], также несколько относительно неинтенсивных рефлексов С наблюдались на рентгенограмме. Интенсивные рефлексы на рентгенограмме при углах 23.59° , 24.39° , 34.19° и 40.34° соответствовали WO_3 [17]. Кристаллические решетки наночастиц WC и W_2C являются соответственно гексагональной и тригональной с гексагональными осями, что вполне соответствует литературным данным. Параметры решетки составляют $a=2.8979 \text{ \AA}$, $c=2.8289 \text{ \AA}$ для WC, $a=5.1900 \text{ \AA}$, $c=4.7240 \text{ \AA}$ для W_2C .

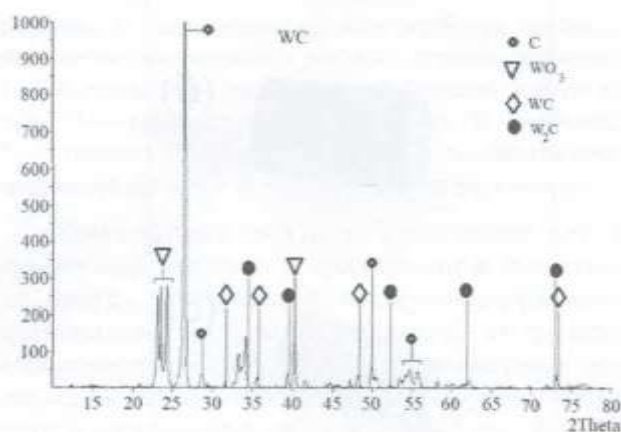


Рисунок 4. Рентгенограмма образца порошка WC со связующим материалом из щавелевой кислоты.

Степень кристалличности исследованного нанопорошка составляет 86.58%. Аморфное содержание (мас.%) образца составило 13.42%. Присутствие в рентгенограмме нескольких фаз W_2C , C и WO_3 показывает наличие высокого температурного градиента в зоне реакции, а также неравномерное распределение исходных прекурсоров в объеме зоны реакции.

На рис. 5 представлена рентгенограмма НП карбида вольфрама, полученная от таблетки с техническим углеродом. Из рентгенограммы видно, что исследуемый образец тоже состоит из нескольких фаз. Наблюдаемые дифракционные рефлексы тоже соответствуют монокарбиду

вольфрама WC, полукарбиду вольфрама W_2C , графиту и оксиду вольфрама WO_3 . Однако, выход монокарбида вольфрама WC и полукарбида вольфрама W_2C увеличивается в несколько раз, когда связующим материалом является технический углерод, а не щавелевая кислота. На этом образце методом Ритвельда [18] определены межплоскостное расстояние d_{hkl} и соответствующие индексы Миллера (hkl). Выяснено, что с увеличением индекса Миллера межплоскостное расстояние d уменьшается от 2.82931 Å до 1.2320 Å для WC. Кристалличность порошка составила 100%.

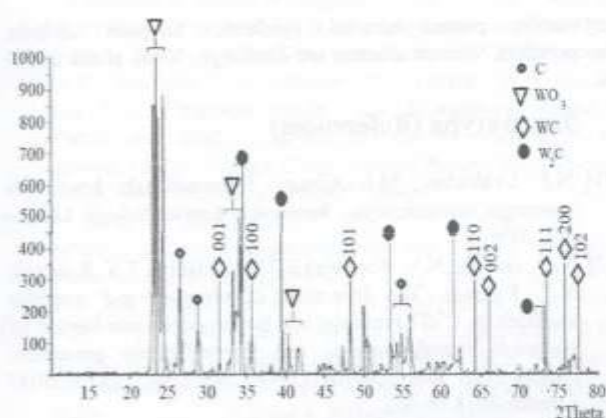


Рисунок 5. Рентгенограмма образца порошка WC со связующим материалом из технического углерода (сажи).

Для выяснения структурных особенностей синтезированного порошка был применен метод спектроскопии КРС. На рис. 6 представлен КРС-спектр, снятый для продукта одного синтеза, в котором использован технический углерод как связующий материал. Из рис. 6 видно, что в спектре при частоте 797 см^{-1} наблюдалась широкая полоса, вызванная колебаниями растяжения связей в оксиде вольфрама WO_3 . Помимо этого пика, зарегистрированы полосы D (1338 см^{-1}) и G (1562 см^{-1}), обусловленные разупорядоченным sp^2 -углеродом. Эти данные хорошо согласуются с литературными данными, незначительные смещения пиков можно объяснить размерами НП [19]. В спектре образца не проявляется Раман-сигнал чистого карбида вольфрама, что вполне соответствует литературным данным [20], так как чистый карбид вольфрама не проявляет Раман-сигнала из-за жесткой структуры кристаллической решетки.

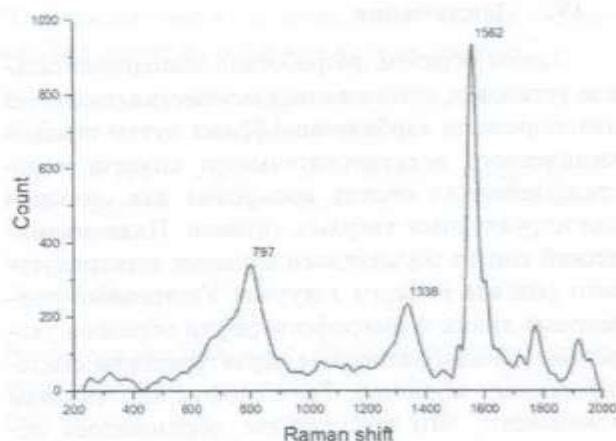


Рисунок 6. Спектр комбинационного рассеяния нанопорошка карбида вольфрама, полученный от таблетки с техническим углеродом.

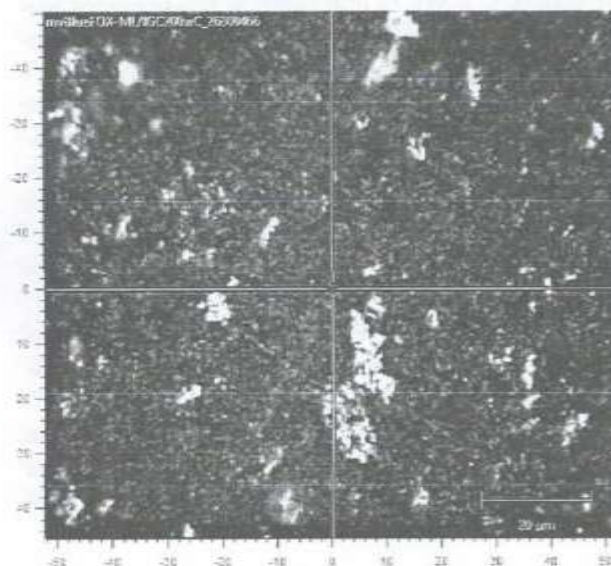


Рисунок 7. Микрофотография образца порошка WC со связующим материалом из технического углерода.

На рис. 7 представлена микрофотография образца порошка WC со связующим материалом из технического углерода, полученная микроскопом, соединенным с Раман спектрометром. Микрофотография получена с использованием лазера 532 нм. Из снимка видно, что полученный НП состоит в основном из мелких наноразмерных частиц, но также наблюдаются и крупные агломерации, который образовались после синтеза. Тем не менее, уширенные линии, полученные в рентенограммах свидетельствуют, что образованные частицы имеют малые размеры частиц.

IV. Заключение

Таким образом, разработана экспериментальная установка, позволяющая осуществлять синтез нанопорошков карбида вольфрама путем плазмохимического восстановительного синтеза непосредственно из оксида вольфрама для создания наноструктурных твердых сплавов. Плазмохимический синтез осуществлен в плазме электродугового разряда низкого вакуума. Уширенные рефлексы и микрофотографии образцов указывают на наноразмерные характеристики синтезированных образцов. Рентгенофазовые анализы показывают, что при синтезе образовалось несколько фаз карбида вольфрама, таких как WC, W₂C и WC_{1-x} соответственно с гексагональной, тригональной с гексагональными осями и кубической кристаллическими решетками. Формирование фаз W₂C и WC_{1-x} при синтезе объясняется высоким температурным градиентом и неравномерным распределением исходных прекурсоров в объеме зоны реакции в процессе электродугового разряда низкого вакуума. Полученные экспериментальные результаты и их интерпретация демонстрируют перспективность метода синтеза для нанопорошков карбида вольфрама. Продолжаются научные работы в этом направлении в лаборатории.

Благодарности. Авторы благодарны к.ф.-м.н. В.М. Ротштейну за помощь в получении КРС спектров образца.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках проекта № ФЗ-201907092 Министерства Инновационного развития Республики Узбекистан.

Метаданные

Study of tungsten carbide nanoparticles obtained by the plasma-chemical method

Kh.B. Asurov¹, V.N. Arustamov¹, I.Kh. Khudaykulov¹, R.J. Ravshanov^{1,2}, D.T. Usmanov¹

¹Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon Yoli street 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

²Navoi State Mountain Institute, Tarobiy street 72, 210100, Navoi, Uzbekistan

An experimental setup for the plasma-chemical synthesis of tungsten carbide nanopowders has been developed, which allows the nanopowder to be obtained directly from tungsten oxide to create nanostructured

hard alloys. The synthesis of tungsten carbide nanopowders was carried out in the plasma of an electric arc discharge of a low vacuum. The possibilities of using various binders for the manufacture of briquettes (tablets) from tungsten oxide powders have been studied. The resulting tungsten carbide nanopowders were analyzed by X-ray phase analysis (powder diffractometer), Raman spectroscopy, and microscopy. It was found that during the synthesis of tungsten carbide nanopowders the various phases such as WC, W₂C and WC_{1-x} are formed, which are explained by the parameters of the electric arc discharge and the distribution of precursors.

Keywords: plasma-chemical synthesis, tungsten carbide, nanopowders, vacuum electric arc discharge, X-ray phase analysis.

Литература (References)

- [1] N.P. Lyakishev, M.I. Alimov. Nanomaterialy konstruktivnogo naznacheniya., Rossiyskie nanotekhnologii 12, 71-81 (2006).
- [2] V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes. Mater. Lett. 228, 164-167 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.003>.
- [3] H. Zhang, X. Yu, Zh. Nie, Ch. Tan, F. Wang, H. Cai, Y. Li, F. Wang, H. Cai. Microstructure and growth mechanism of tungsten carbide coatings by atmospheric CVD. Surf. Coat. Technol. 344, 85-92 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.011>.
- [4] F. Zhu, Zh. Chen, K. Liu, W. Liang, Zh. Zhang. Deposition of thin tungsten carbide films by dual ion beam sputtering deposition. Vacuum 157, 45-50 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.023>.
- [5] Z. Fenggang. Tungsten carbide phase transformation under non-equilibrium solidification of high intensity pulsed ion and electron beams. Vacuum 159, 254-260 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.045>.
- [6] G.E. Remnev, V.V. Uglov, V.I. Shymanski, S.K. Pavlov, A.K. Kuleshov. Formation of nanoscale carbon structures in the surface layer of metals under the impact of high intensity ion beam. Appl. Surf. Sci. 310, 204-209 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.068>.
- [7] Kh.G. Kirakosyan, Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, R.A. Mnatsakanyan. Synthesis of tungsten carbide-carbon nanomaterials by combustion reaction. Mater. Chem. Phys. 110, 454-456 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.003>.
- [8] Sh. Tanaka, I. Bataev, H. Oda, K. Hokamoto. Synthesis of metastable cubic tungsten carbides by electrical explosion of tungsten wire in liquid paraffin. Adv. Powder Technol. 29, 2447-2455 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.025>.
- [9] A. Pak, A. Sivkov, I. Shanenkov, I. Rahmatullin, K. Shatrova. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a dis-

- charge plasma jet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **48**, 51-55, (2015), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.025>.
- [10] N.V. Isaeva, Yu.V. Blagoveshenskiy, N.V. Blagoveshenskaya, Yu.I. Melnik, A.V. Samoxin, N.V. Alekseev, A.G. Astashov. Poluchenie nanoporoshkov karbidov i tverdospлавnix smesey s primeneniem nizkotemperaturnoy plazmy. *PM i PF Izvestiya Vuzov* **3**, 7-14 (2013).
- [11] S.Q. Zhao, S.W. Jin, Y.X. Wang. The preparation of ultra-fine tungsten carbide nanoparticles by DC arc discharge plasma process. *Mod. Phys. Lett. B* **27**, 1341003 (2013). <https://doi.org/10.1142/S0217984913410030>.
- [12] A.A. Lepeshev, A.V. Ushakov, I.V. Karpov. *Plazmokhimicheskiy sintez poroshkov i polimernikh nanokompozitov* (Sib. Feder. Un-t, Krasnoyarsk, 2012), 328 c.
- [13] A.Ya. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **93**, 105343 (2020).
- [14] A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, S.A. Kornev, M.A. Sinaiskii, Yu.V. Blagoveshenskiy, A.V. Kolesnikov. Tungsten carbide and vanadium carbide nanopowders synthesis in DC plasma reactor. *Plasma Chem. Plasma Process* **33**, 605-616 (2013). DOI 10.1007/s11090-013-9445-9
- [15] Y. Saito, T. Matsumoto, K. Nishikubo. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge. *J. Cryst. Growth* **172**, 163-170 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00709-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00709-9)
- [16] R.N. Kyutt, A.M. Danishevskiy, E.A. Smorgonskaya, S.K. Gordyev. Rentgenodifraktsionnoe issledovanie struktury nanoporistogo ugleroda, poluchennogo iz karbidnikh materialov. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* **37**, 811-815 (2003).
- [17] V.S. Shadrin, T.A. Popova, Ye.S. Dedova. *Sovremennye tekhnika i tekhnologii. Sektsiya 12: Nanomateriali, nanotekhnologii i novaya energetika*, s. 465.
- [18] H.M. Rietveld. The Rietveld method: a retrospection. *Z. Kristallogr.* **225**, 545-547 (2010). doi:10.1524/zkri.2010.1356.
- [19] I.A. Novosyolova, Ye.P. Nakoneshnaya, N.A. Karpushin, V.N. Bikov, G.I. Dovbeshko, A.D. Rinder., *Metallofiz. Noveyshie Tekhnol.* **36**, 491-508 (2014).
- [20] A. Kromka, J. Janik, A. Satka, J. Pavlov. Investigation of carburisation of tungsten-carbide formation by hot-filament CVD technique. *Acta Physica Slovaca* **51**, 359-368 (2001).

Плазма-химический способ получения вольфрама карбид нанозарраларини тадқиқ қилиш

Х.Б. Ашуров¹, В.Н. Арустамов¹, И.Х. Худайкулов¹, Ж.Р. Равшанов^{1,2}, Д.Т. Усманов¹

¹ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

²Навои давлат кончилик институти, Таробий кўчаси 72, 210100, Навоий, Ўзбекистон

Вольфрам карбидининг наноструктуралари қаттиқ қотишмаларни яратиш учун уларнинг нанокукунларини тўғридан-тўғри вольфрам оксиддан олиш имконини берувчи плазма-химический синтези учун экспериментал қурилма ишлаб чиқилди. Вольфрам карбидининг нанокукунлари синтези паст вакуумли электр ёйи зарядининг плазмасида амалга оширилди. Вольфрам оксиди кукунларидан брикетлар (таблетка) тайёрлаш учун турли боғловчилардан фойдаланиш имкониятлари ўрганилди. Олинган вольфрам карбид нанокукунлари рентген фазали таҳлил (чанг дифрактометри), Раман спектроскопияси ва микро-скопия ёрдамида таҳлил қилинди. Аниқланишича, вольфрам карбидли нанокукунларни синтез қилиш жараёнида WC, W₂C ва WC_{1-x} каби турли фазалар ҳосил бўлишини электр ёйи разряди ва прекурсорларнинг тақсимланиш параметрлари билан изохлади.

Калит сўзлар: плазма химический синтез, вольфрам карбиди, нанокукунлар, вакуумли электр ёйи разряди, рентген фазали таҳлил.

Моделирование взаимодействия углеродных нанотрубок с атомами водорода

У.Б. Улжаев¹, Д.В. Алябьев¹, И.Д. Ядгаров¹, У.Б. Халилов^{1,2}

¹Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

²Исследовательская группа PLASMAN, Центр передового опыта NANOLab, Химический факультет, Университет Антверпена, Universiteitsplein 1, 2610, Антверпен, Бельгия.

Получена 21.10.2021

* Corresponding author: e-mail uub1988@mail.ru

Методами молекулярной динамики (ReaxFF, LAMMPS) проведены модельные эксперименты по рассеянию атомов водорода поверхностью углеродной нанотрубки (температура нанотрубки – 300 K, 600 K). В частности, наблюдаются процессы адсорбции, инкапсуляции рассеиваемых атомов. Показано, что характер протекающих процессов зависит как от энергии рассеиваемых атомов, так и от температуры нанотрубки. Кроме того, процессы адсорбции и инкапсуляции зависят от количества водорода, поступающего в нанотрубку, и угла падения. Показано, что при энергии атомов водорода 50 эВ, атомы в основном адсорбируются поверхностью нанотрубки, а при энергии 90 эВ лишь часть атомов водорода адсорбируется поверхностью нанотрубки, другая часть атомов адсорбируется внутри нанотрубки.

Ключевые слова: атом углерода, углеродная нанотрубка, наноструктура, численное моделирование, диаметр нанотрубки, графен, имплантация, адсорбция, взаимодействия водорода, хиральность, рассеяние.

Model experiments on the scattering of hydrogen atoms by the surface of a carbon nanotube (nanotube temperature 300 K, 600 K) were carried out using molecular dynamics methods (ReaxFF, LAMMPS). In particular, the processes of adsorption and encapsulation of scattered atoms are observed. It is shown that the nature of these processes depends on both the energy of the scattered atoms and the temperature of the nanotube. In addition, the processes of adsorption and encapsulation depend on the amount of hydrogen falling on the nanotube and the angle of incidence. It is shown that at the energy of hydrogen atoms of 50 eV, atoms mainly adsorb on the surface of a nanotube, and at the energy of 90 eV, some of the hydrogen atoms adsorb by the surface of the nanotube, and some of the atoms adsorb inside the nanotube.

Keywords: carbon atom, carbon nanotube, nanostructure, numerical simulation, nanotube diameter, graphene, implantation, adsorption, hydrogen interactions, chirality, scattering.

DOI: <https://doi.org/10.52304/ujp.23i3.259>

1. Введение

В настоящее время во всем мире проводятся широкие исследования по изучению взаимодействия атомов с углеродными наноструктурами [1-5]. В частности, изучение взаимодействия атомов

водорода с углеродными нанотрубками представляет интерес для создания новых наноструктур. Углеродная нанотрубка – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру

диаметром от десяти до десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров [6]. Как показано в работах [7, 8], углеродные нанотрубки с имплантированными внутри атомами имеют специфические свойства. По этой причине рассеяние атомов на углеродных нанотрубках представляет интерес как способ их модификации [7]. Для рассмотрения углеродных нанотрубок как объектов для хранения водорода необходимо понимание процессов взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками [8, 9].

Водород был признан идеальным носителем энергии, но пока не используется как таковой в значительной степени. Одна из основных проблем – сложность эффективного хранения. Вначале тестировались металлические сплавы для использования в качестве резервуаров для хранения, но они дороги и тяжелы для коммерческого производства, ориентированного на мобильные приложения.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОСНТ), которые обычно имеют диаметр в несколько нанометров, были предложены в качестве подходящего устройства для хранения газа [10]. Поскольку поры молекулярных размеров могут адсорбировать большие количества газа, водород может конденсироваться до высокой плотности внутри узких ОСНТ даже при комнатной температуре [11]. Высокое поглощение водорода нанотрубками позволяет предположить, что они могут быть использованы в качестве устройств для хранения водорода в электро-мобилях, а именно, в топливных элементах электромобилей [12–14]. Однако для создания водородной энергетической системы, особенно в транспортном секторе, необходимо значительно усовершенствовать технологии хранения водорода.

Водород может поступать на борт транспортных средств в контейнерах со сжатым или сжиженным H_2 , в гидридах металлов, путем хранения химических веществ или путем адсорбции газа твердым телом. Хотя каждый метод обладает желаемыми характеристиками, ни один подход не удовлетворяет всем требованиям к эффективности, размеру, весу, стоимости и безопасности при транспортировке или использовании в коммунальных службах. Адсорбция газа в твердом теле – это безопасный по своей природе метод хранения водорода с потен-

циально высокой плотностью энергии, который может быть чрезвычайно энергоэффективным [12].

II. Описание объекта и методов исследования

Методами молекулярной динамики проведено численное моделирование взаимодействия атомов водорода с углеродной нанотрубкой. Объектом моделирования выбрана однослойная углеродная нанотрубка хиральностью 5.5, диаметром 0.693 нм. Численное значение диаметра нанотрубки в целом совпадает с экспериментальными результатами, в которых внутренний диаметр нанотрубки d лежит в диапазоне 0.63–0.79 нм.

При формировании нанотрубок одним из параметров, их характеризующих, является т.н. хиральность. Любую однослойную углеродную нанотрубку, развернутую в лист, можно представить как пример поверхности графена (правильная гексагональная сетка с атомами углерода), заданной парой чисел (n, m) , называемых индексами хиральности, т.е. это координаты радиус-вектора r в криволинейной системе координат (рис. 1).

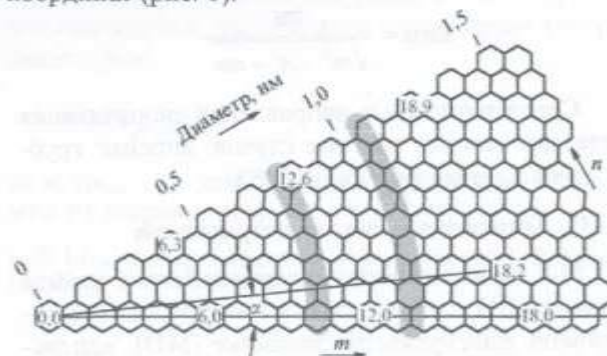


Рисунок 1. Формирование нанотрубки по хиральности.

Для проведения модельных экспериментов по рассеянию атомов водорода поверхностью углеродной нанотрубки использован программный пакет LAMMPS. Был выбран ReaxFF потенциал, который широко используется для моделирования подобных атомно-молекулярных систем. Такие методы моделирования, как теория функционала плотности (DFT) или молекулярная динамика (MD), могут быть полезны для детального понимания процесса рассеяния [15, 16].

По структуре углеродные нанотрубки делятся на два больших класса – одностенные и многостенные. Для одностенных нанотрубок был введен термин хиральность, однозначно определяющий геометрию отдельно взятой нанотрубки с заданным диаметром.

Хиральность нанотрубок обозначается парой чисел (m, n) , указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Второй способ определения хиральности состоит во введении угла α , образованного направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону, в этом случае также необходимо указывать диаметр нанотрубки. Индексы хиральности однозначно определяют диаметр нанотрубки:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + nm} \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi},$$

где $d_0 = 0.142$ нм – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости. Связь между индексами хиральности и углом α дается выражением:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{\sqrt{m^2 + n^2 + nm}}.$$

Среди возможных направлений сворачивания выделяют важные частные случаи: armchair трубки ($\alpha=0$) и zigzag трубки ($\alpha=30^\circ$).

III. Описание и анализ результатов

Мы изучаем процесс взаимодействия атомов водорода (H) с углеродными нанотрубками в реактивной молекулярной динамике (MD), используя моделирование и расчеты теории функционала плотности (DFT). При численном моделировании MD мы используем потенциал ReaxFF и параметры, разработанные Zou и др. [17]. Объект моделирования – углеродная нанотрубка (5,5) диаметром 0.693 нм (рис. 2).

Изучаемая нами модель изначально была приведена к желаемой температуре применением термостата Берендсена в ансамбле NpT [18]. Затем было наложено термостатирование Бусси [19] для управления температурой в ансамбле NVT. В процессе моделирования атомы H осаждали на нанотрубку при пониженной (300 K)

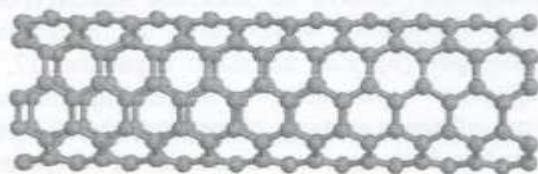


Рисунок 2. Однослойная углеродная нанотрубка хиральностью (5,5), диаметром 0.693 нм.

и повышенной (600 K) температурах от 0 пикосекунды до 200 пикосекунд соответственно. Согласно результатам расчетов методами МД при адсорбции атома H связь HC-CH удлиняется до 15%, тогда как методы DFT дают диапазон изменения длины связи от 6.5% до 15.5% соответственно [20], ориентация связи при этом меняется в направлении от 0 до 90°. Кроме того, мы обнаружили, что длина связи C-H у связи HC-CH лежит в диапазоне (2.14–2.23 Å).

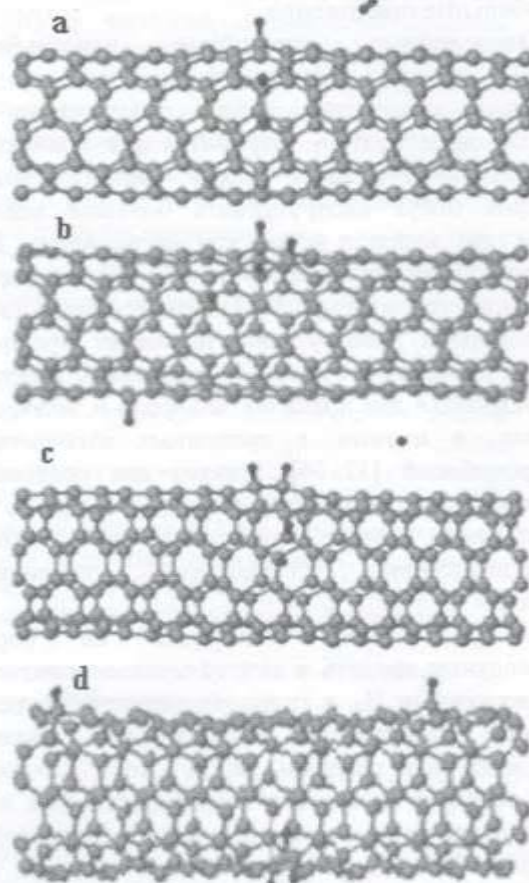


Рисунок 3. Адсорбция атомов водорода, рассеянных с различными энергиями (от 15 эВ до 120 эВ) углеродной нанотрубкой.

На рис. 3 приведены результаты по нормальному рассеянию атомов водорода различных энергий на поверхности нанотрубки. Наблюдаются процессы адсорбции атомов водорода (с начальной энергией 15 эВ) поверхностью нанотрубки (рис. 3а) – часть атомов адсорбируется нанотрубкой, часть рассеивается.

При энергии атомов водорода 50 эВ, атомы в основном адсорбируются (рис. 3б). При энергии 90 эВ часть атомов водорода адсорбируется поверхностью нанотрубки, часть атомов адсорбируется внутри нанотрубки (рис. 3с). При энергии атомов водорода в 120 эВ, атомы проходят сквозь стенки нанотрубки (рис. 3д).

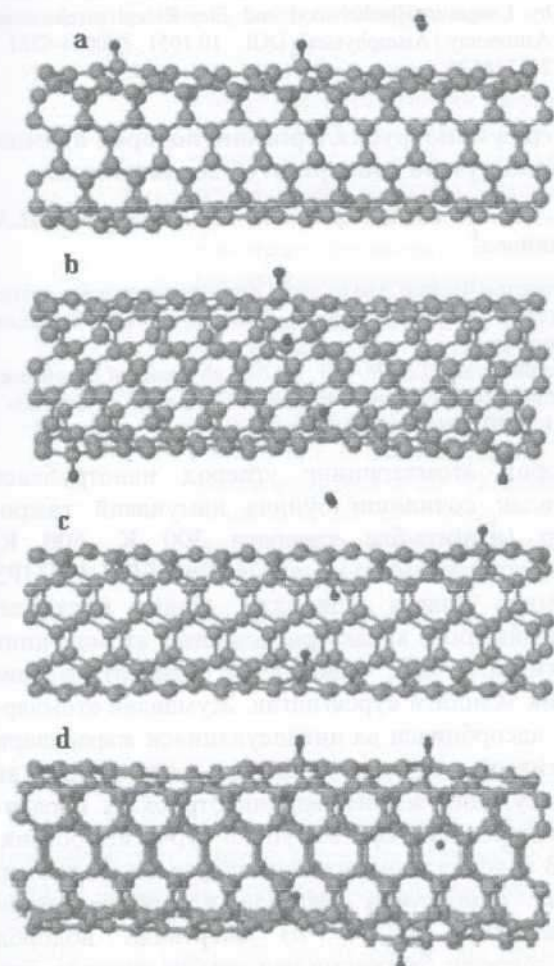


Рисунок 4. Адсорбция атомов водорода, рассеянных с различными энергиями на углеродной нанотрубке при повышенной (600 К) температуре.

На рис. 4 приведены результаты по нормальному рассеянию атомов водорода различных энергий поверхностью нанотрубки при

повышенной (600 К) температуре. Наблюдаются процессы адсорбции атомов водорода (с начальной энергией 15 эВ) поверхностью нанотрубки (рис. 4а) – часть атомов адсорбируется нанотрубкой, часть рассеивается. При энергии атомов водорода 50 эВ они в основном адсорбируются на поверхности нанотрубки (рис. 4б). При энергии 90 эВ, часть атомов водорода проникает внутрь нанотрубки (рис. 4с). При энергии атомов водорода в 120 эВ атомы проходят сквозь стенки нанотрубки, и происходит деформация нанотрубки (рис. 4д).

IV. Заключение

Методами молекулярной динамики были проведены модельные эксперименты по рассеянию атомов водорода поверхностью углеродной нанотрубки (потенциал ReaxFF, температура нанотрубки 300 К и 600 К). Результаты показывают, что характер процессов зависит как от температуры нанотрубки, так и от энергии рассеиваемых атомов, наблюдаются процессы адсорбции, инкапсуляции рассеиваемых атомов. Установлено, что при энергии атомов водорода 50 эВ, атомы в основном адсорбируются на поверхности нанотрубки, а при энергии 90 эВ часть атомов водорода адсорбируется на поверхности нанотрубки, часть атомов адсорбируется внутри нанотрубки.

Метаданные

Modeling the interaction of carbon nanotubes with hydrogen atoms

U.B. Uljaev¹, I.D. Yadgarov¹, D.V. Alyabev¹, U.B. Khalilov^{1,2}

¹Institute of Ion-Plasma and Laser Technologie, Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

²Research Group PLASMANT, NANOLab Center of Excellence, Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium.

Model experiments on the scattering of hydrogen atoms by the surface of a carbon nanotube (nanotube temperature 300 K, 600 K) were carried out using molecular dynamics methods (ReaxFF, LAMMPS). In particular, the processes of adsorption and encapsulation of scattered atoms are observed. It is shown that the nature of these processes depends on both the energy of the scattered atoms and the temperature of the nanotube. In addition, the processes of adsorption

and encapsulation depend on the amount of hydrogen falling on the nanotube and the angle of incidence. It is shown that at the energy of hydrogen atoms of 50 eV, atoms mainly adsorb on the surface of a nanotube, and at the energy of 90 eV, some of the hydrogen atoms adsorb by the surface of the nanotube, and some of the atoms adsorb inside the nanotube.

Keywords: carbon atom, carbon nanotube, nanostructure, numerical simulation, nanotube diameter, graphene, implantation, adsorption, hydrogen interactions, chirality, scattering.

Литература (References)

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature* **363**, 603-605 (1993). <http://dx.doi.org/10.1038/363603a0>
- [2] A. Attanasio, E. Ceretti, I. Fassi and C. Pagano Experimental study on micro manufacturing of carbon nanotube (CNT) plastic composites. *Adv. Manufac. Technol* **92**, 1721 (2017).
- [3] M. Chwal and A. Muc Modeling of atomic interactions in carbon nanotubes, *Compos B* **88**, 295 (2016)
- [4] K. Tserpes and P. Papanikos Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes, *Compos B* **36**, 468 (2005).
- [5] A.B. Belosludtsev. *Simmetriya i elektronnye svoystva uglerodnykh nanotrubok*. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata fiziko-matemat nauk (Izhevsk, 2017).
- [6] Noriaki Hamada, Shin Ichi Sawada, Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubes. *Physical Review Letters* **68**(10) 1579-1581 (1992)
- [7] I.V. Sukhno, V.Yu. Buzko. Carbon nanotubes, Conference NASA Tech Briefs National Nano Engineering. Conference (November 14, 2007)
- [8] Timo Vehviläinen. Hydrogen interaction with carbon nanostructures. University publication series: Doctoral dissertations **5**. (2012).
- [9] K.V. Agrawal et al. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*. Advance online publication **254** (2016), <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2016>.
- [10] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, D.S. Bethune, and M.J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* **386**, 377-379 (1997).
- [11] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, and M.S. Dresselhaus. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science* **286** 1127-1129 (1999), <http://doi.org/10.1126/science.286.5442.1127>
- [12] A.C. Dillon, M.J. Heben. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **72**(2), 133-142 (2001).
- [13] U. Bünger, W. Zittel. Hydrogen storage in carbon nanostructures-sill a long road from science to commerce? *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **72**, 147-151 (2001).
- [14] R.G. Ding, G.Q. Lu, Z. F. Yan, and M.A. Wilson. Recent advances in the preparation and utilization of carbon nanotubes for hydrogen storage. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 7-29 (2001).
- [15] K.A. Dubey, S. Agrawal, T.R. Rao and J. Jose. A theoretical investigation of elastic scattering of H atom by C₆₀ and Kr@C₆₀. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **52**, 035203 (2019).
- [16] T.T. Vehviläinen, M.G. Ganchenkova, L.E. Oikkonen, and R.M. Nieminen. Hydrogen interaction with fullerenes: from C₂₀ to graphene. *Physical Review* **84**, 085447 (2011).
- [17] C. Zou, Y.K. Shin, A.C.T. van Duin, H. Fang, Z.-K. Liu. Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the ReaxFF reactive force field. *Acta Mater.* **83**, 102-112 (2015).
- [18] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. Di Nola, J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* **81** 3684-3690 (1984).
- [19] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* **126**, 014101 (2007).
- [20] J. Le Bourlot, F. Le Petit, C. Pinto, E. Roueff, and F. Roy. Surface chemistry in the interstellar medium. H₂ formation by Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal mechanisms. *Astronomy Astrophysics*. DOI: 10.1051 / 0004-6361 / 201118126

Углерод нанотрубкаларининг водород атомлари билан ўзаро таъсирини моделлаштириш

Ў.Б. Ўлжаев¹, Д.В. Алябьев¹, И.Д. Ядгаров¹, Ш.А. Муминова²

¹Ўзбекистон Фанлар Академияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

²Research Group PLASMANT, NANOLab Center of Excellence, Department of Chemistry, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610, Antwerp, Belgium.

Водород атомларининг углерод нанотрубкаси сиртидан сочилиши бўйича намунавий тажрибалар (нанотрубка ҳарорати 300 K, 600 K) молекуляр динамика усуллари (ReaxFF, LAMMPS) ёрдамида амалга оширилди. Содир бўлаётган жараёнларнинг характери сочилган атомларнинг энергиясига ҳам, нанотрубка ҳароратига ҳам боғлиқ эканлиги кўрсатилган. Жумладан атомларнинг адсорбцияси ва инкапсуляцияси жараёнлари кузатилади. Бундан ташқари, адсорбция ва инкапсуляция жараёнлари нанотрубкага кирадиган водород микдори ва тушиш бурчагига боғлиқ. 50 эВ водород атомларининг энергиясида атомлар асосан нанотрубка юзасида адсорбцияланиши кўрсатилган ва 90 эВ энергияда водород атомларининг бир қисми нанотрубка юзасида, бир қисми эса нанотрубка ичида адсорбцияланади.

Калит сўзлар: углерод, атом, углерод нанотрубкаси, наноструктура, рақамли моделлаштириш, нанотрубка

Эффект Стеблера-Вронского в аморфном кремнии и нанофрактальная спиновая химия

Х.Б. Ашуров, Б.Р. Кутлимуротов*, С.Е. Максимов, Н.Н. Никифорова, Б.Л. Оксенгендлер

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А.Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 20.10.2021

* Corresponding author: e-mail bek.fiz.1986@mail.ru, Phone: +998 90 911 56 76

Теоретически рассмотрен эффект Стеблера-Вронского в аморфном кремнии. Показано что имеющиеся экспериментальные результаты удаётся корректно интерпретировать в рамках представлений спиновой химии с учётом нано-фрактальных свойств микрополостей. Выявлены специфические свойства 2D/3D материалов у аморфного кремния, когда вклад в уровни Ферми объёма и поверхности соизмерим. Показано, как на этой основе может реализоваться лавинная адсорбция/десорбция со свойствами, характерными для самоорганизованной критичности, тестом которой служит фрактальная зависимость.

Ключевые слова: аморфный кремний; эффект Стеблера-Вронского; спиновая химия; нанофрактальная поверхность, самоорганизованная критичность.

The Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon is considered theoretically. It is shown that the available experimental results can be correctly interpreted within the framework of the concepts of spin chemistry, taking into account the nanofractal properties of microcavities. The specific properties of 2D/3D materials in amorphous silicon have been revealed, when the contributions to the Fermi levels of both the volume and the surface are comparable. It is shown how avalanche adsorption/desorption can be realized on this basis with properties characteristic of self-organized criticality, the test of which is fractal dependence.

Keywords: amorphous silicon; the Stebler-Wronsky effect; spin chemistry; nano-fractal surface, self-organized criticality

DOI: <https://doi.org/10.52304/ujp.23i3.260>

1. Введение

В современной фотовольтаике аморфный кремний играет важную и все возрастающую роль. Однако оказалось, что солнечные элементы на основе a-Si обладают серьёзным недостатком. Чрезвычайно широкий фронт работ как экспериментальных, так и теоретических выявил общую причину этой деградации [1] – а именно, эффект Стеблера-Вронского (ЭСВ) [1, 2]. На настоящий момент наиболее фундаментальной по ЭСВ считается работа [3], где с помощью комбинации методов ЯМР, ЭПР и эхо-ЭПР исследователи

пришли к мнению, что все сложные электрон-ионные процессы (с учетом света и при участии атома водорода) происходят в микрополостях, где атом водорода в результате своих перемещений образует много «болтающихся» связей sp-гибридов, которые являются сильными рекомбинационными центрами (киллер-центрами), что и приводит к деградации всех характеристик.

В данной работе мы дополнили модель Карлсона [4] идеей о фрактальной природе этих полосей и квантовой теорией разрушения связей Si-Si водородом с учётом спиновой химии (рис. 1) на упрощенной модели молекулы H₂:

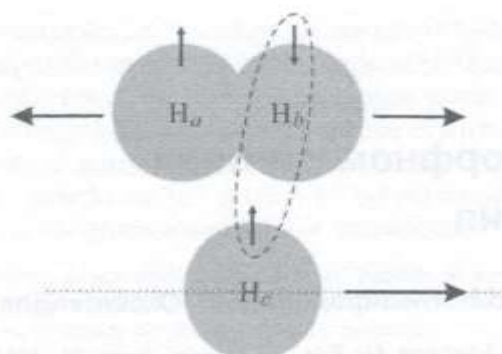


Рисунок 1. Схема распада начального синглетного состояния двухатомной молекулы H_2 при спиновом катализе (механизм flip-flop). Процесс flip-flop катализирует распад H_2 , согласно реакции $H_2^{\text{синглет}} \rightarrow H_2^{\text{триплет}} \rightarrow H_a^{\uparrow} + H_b^{\uparrow}$; H_a и H_b – атомы молекулы H_2 , H_c – поверхностный атом.

II. Объект и метод исследования

Исследуемый с 1977 ЭСВ вышел на понимание, что все процессы электрон-ионного типа, происходящие при фотовоздействии, связаны, во-первых, с гидро- и дегидрогенизацией болтающихся связей под действием света. Вместе с тем, последние эксперименты [3] гласят, что эти процессы происходят в порах, присущих аморфному кремнию. Существующие модели (Шимизу и Карлсон, рис. 2) не учитывают двух вещей. Во-первых, непрямолинейность стенок пор (рис. 3), внутренняя часть которых изобилует «болтающимися» связями sp^3 . Во-вторых, все химические процессы, участником которых

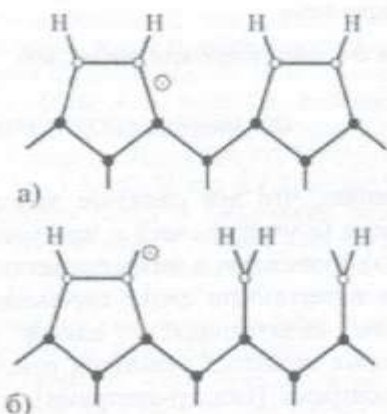


Рисунок 2. Схема ЭСВ по Carlson (плоская внутренняя поверхность микропоры) [4]; светлые круги – атомы кремния на поверхности.

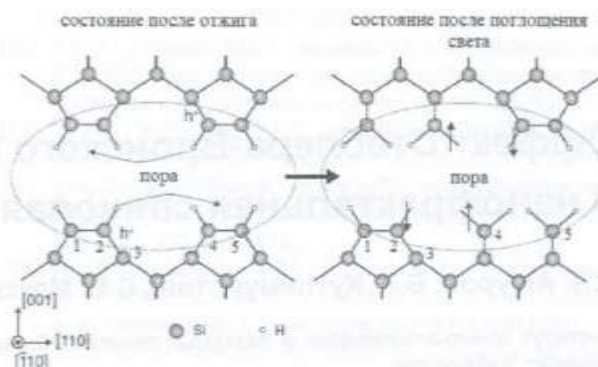


Рисунок 3. Схема ЭСВ по Fehr, Schnegg, Rech и др. (кривая поверхность) [3]. Спиновая химия в применении к процессу каталитического действия водорода при разрыве соседнего димера. Разрыв происходит на деформированном (растянутом) димере.

является атом водорода, должны как-то учесть представления о спиновом запрете на ряд реакций между водородом и «болтающимися» связями.

Таким образом, эти два обстоятельства необходимо учитывать при рассмотрении новой модели. В настоящее время были изучены элементарные акты ассоциации и диссоциации атома водорода с участием фотона, причем как на плоской, так и на фрактальной поверхностях [5]. Можно надеяться, что данная работа с модельными «кирпичиками» по фотохимии поверхности Si окажется полезной для более глубокого их обобщения в ракурсе применения к внутренним Si, насыщенным водородом.

III. Результаты и их обсуждение

Прежде всего, мы рассмотрим простейшую модельную задачу по разрушению димера с ковалентной химической связью при попадании водорода в его окрестность, этот процесс представляет собой пример спинового катализа [6].

На рис. 1 показано, как атом водорода взаимодействует с неким димером (например, молекулой H_2). При движении мимо димера, связь которого ковалентна, т.е. состояние синглетно, в ближней области может осуществляться квантовый процесс обмена спинов атома водорода и одного из спинов синглетного состояния димера (flip-flop). В результате состояние димера становится триплетным, и его атомы разлетаются. Таким образом, спин атома водорода становится катализатором распада димера. Этот процесс из быстро развивающегося направления спиновой химии [7]. Однако при записи вероятности такого

квантового перехода (flip-flop) необходимо соблюдения закон сохранения энергии. Действительно, энергия, требуемая для перехода синглет-триплет, будет порядка ΔE .

$$\Delta E = 4D \exp[-\alpha(R - R_0)], \quad (1)$$

где D – энергия тепловой диссоциации димера, α – упругий параметр связи.

Но, прежде всего, поскольку в этом процессе участвует синглетная молекула Si (sp^3) с определенным расстоянием между атомами, а внутренняя плоскость пор фрактальная, то ΔE имеет разброс, зависящий от длины димера, так что величину ΔE необходимо усреднить по спектру длин синглетной связи

$$\overline{\Delta E} = \int f(R_{\Pi}) \Delta E(R - R_0) dR_{\Pi}. \quad (2)$$

Здесь $f(R_{\Pi})$ – некая функция фрактального распределения по размеру пор, а значит, и по их радиусу, и, следовательно, по их кривизне, что и определяет межатомное расстояние в димере. Видно, что это выражение содержит фрактальную размерность для размера пор. Поскольку обычное фрактальное распределение имеет характерный вид $f(R_{\Pi}) \sim 1/R_{\Pi}^{\chi}$, то $\overline{\Delta E}$ будет существенно меньше, чем для случая плоской поверхности.

Важно то обстоятельство, что димерная связь разрывается с образованием свободного атома водорода с обратным начальному спином электрона, и это состояние можно рассматривать как виртуальное. Конечное же состояние – это результат химической реакции указанного атома водорода с одним из ближайших sp^3 -гибридных состояний кремния (см. рис. 3). Этот процесс разрешен энергетически (энергия связи димера меньше энергии связи молекулы SiH). Таким образом, полная вероятность перехода исходного состояния синглетного димера в конечное состояние двух соседних «болтающихся» связей имеет вид [8]:

$$dW_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{h} \left| \int \frac{V_{f\nu} V_{\nu i}}{E_i - E_{\nu}} d\nu \right|^2 \delta(E_f - E_i) d\nu_f, \quad (3)$$

где ν – промежуточное (виртуальное) состояние.

Таким образом, рассматриваемый процесс, во-первых, разрешен по энергии химических превращений (чему помогает фрактальность пор), во-вторых, важно именно соседство двух оборвавшихся связей, которые оказываются на кривой

поверхности под углом друг к другу, причём этот угол из-за фрактальности различен. Последнее может быть в основе неожиданного уширения всех сигналов магнитного резонанса, что обнаружено в работе [3]. Важно отметить, что в результате всей последовательности химических реакций нет исключения относительно их разрешения по спину.

Рассмотрим ЭСВ как проявление самоорганизованной критичности [9]. Аморфный кремний a-Si можно отнести к объектам типа комбинированной размерности (2D/3D), когда реализуется некое свойство, определяющее целостность материала (частью объекта с одной размерностью), но управляемого наблюдаемого эффекта (части объекта с другой размерностью). В изучаемом нами случае речь идёт об уровне Ферми (обусловленной объемом 3D), связанном с занятостью какого-либо локального уровня (в том числе на поверхности пор). При сравнении чисел состояний в объёме и на всей поверхности вклад в уровень Ферми объёма и поверхности соизмерим. Если к тому же электронный акт десорбции так изменит положение уровня Ферми, что дестабилизируются и другие частицы, то десорбция становится лавиноподобной, после этого (при открытости системы) идёт обратный процесс лавинной адсорбции. В подобных ситуациях можно говорить об особом классе явлений – самоорганизованной критичности, тестом которой служит фрактальная зависимость (рис. 4)

$$W \sim 1/\Omega^{\chi}. \quad (4)$$

Здесь W – вероятность адсорбции/десорбции размера Ω , $\text{tg}\varphi = \chi$ – фрактальная размерность [10].

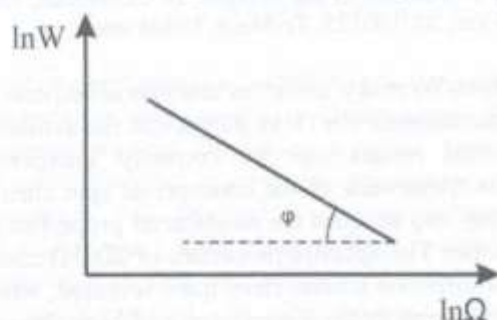


Рисунок 4. Фрактальный тест реализации в ЭСВ эффекта самоорганизованной критичности.

IV. Заключение

ЭСВ может быть отнесён к типу явления complexity как состояние сразу из нескольких комбинирующихся нелинейностей [8].

Вся совокупность последовательных квази-химических процессов с участием водорода и кремниевых sp^3 -состояний не содержит запретов по спину в согласии с ЭПР экспериментом [3].

Протекание ЭСВ во фрактальных полостях приводит к уменьшению энергии электронного возбуждения для разрыва димеров Si, что увеличивает вероятность этого процесса, просчитываемую в теории возмущений 2-го порядка [8].

Сочетание объёмных и поверхностных свойств a-Si относят его к классу 2D/3D, где реализуются комбинированные свойства объёмных и поверхностных состояний, включая самоорганизованную критичность [9].

Проведённый анализ позволяет сделать вывод, что экспериментальные результаты, касающиеся эффекта Стеблера-Вронского в аморфном кремнии, удаётся корректно интерпретировать в рамках представлений спиновой химии с учётом нанофрактальных свойств микрополостей и других идей «complexity».

Благодарности. Мы хотели бы выразить признательность Б.М. Абдурахманову за обсуждение ряда аспектов эффекта Стеблера-Вронского.

Метаданные

Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon and nanofractal spin chemistry

Kh.B.Ashurov, B.R.Kutlimurotov, S.E.Maksimov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler

Arifov Institute of ion plasma and laser technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The Stebler-Wronsky effect in amorphous silicon is considered theoretically. It is shown that the available experimental results can be correctly interpreted within the framework of the concepts of spin chemistry, taking into account the nanofractal properties of microcavities. The specific properties of 2D/3D materials in amorphous silicon have been revealed, when the contributions to the Fermi levels of both the volume and the surface are comparable. It is shown how avalanche adsorption/desorption can be realized on this basis with properties characteristic of self-organized criticality, the test of which is fractal dependence.

Keywords: amorphous silicon; the Stebler-Wronsky effect; spin chemistry; nanofractal surface.

Литература (References)

- [1] T. Shimuzi. Jap. J. Appl. Phys. A **43**(6), 3257 (2004).
- [2] D.L. Staebler, C.R. Wronski. Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977).
- [3] M. Fehr, A. Schnegg, B. Rech, et al. Phys. Rev. Lett. **112**, 066403 (2014).
- [4] D.E. Carlson. Appl. Phys. A **41**, 305 (1986).
- [5] Kh. B. Ashurov, B.R. Kutlimurotov, N.N. Nikiforova, B.L. Oksengendler. Applied Solar Energy **57**, No.2, 107 (2021).
- [6] A.L. Buchachenko. Russ. Chem. Rev. **62**(12), 1073 (1993).
- [7] K.M. Salikhov. 10 lektcii po spinovoi khimii (10 Lectures on Spin Chemistry) (Kazan, UNIPRESS, 2000).
- [8] L.D. Landau, and E.M. Lifshitz, Kvantovaya mekhanika (nelyativistskaya teoriya) (Quantum Mechanics (Nonrelativistic Theory)) (Moscow, Fizmatlit, Vol. 3, 2004).
- [9] Per Bak. How Nature works: The Science of Self-Organized Criticality (Springer-Verlag, New York, 1996).
- [10] J. Feder. Fractals (New York, Springer, 1988).

Аморф кремнийда Стеблер-Вронский эффекти ва нанофрактал спин кимёси

Х.Б. Ашуров, Б.Р. Кутлимуротов, С.Е. Максимов, Н.Н. Никифорова, Б.Л. Оксенгендлер

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дурмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Аморф кремнийда Стеблер-Вронский эффекти назарий жиҳатдан кўриб чиқилди. Мавжуд тажриба натижаларини микроговакларнинг нанофрактал хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда, спин кимёси тушунчалари доирасида тушунтириш мумкин эканлиги кўрсатилди. Ферми сатҳи ҳажмда ҳам, сиртда ҳам мутаносиб бўлганда, аморф кремнийдаги 2D/3D материалларнинг ўзига хос хусусиятлари очикланди. Шунинг асосида кўчки адсорбцияси/десорбцияси ўз-ўзини ташкил этиш критикасига хос хусусиятлар билан қандай амалга оширилиши мумкинлиги кўрсатилди, унинг синови эси фрактал боғлиқликдир.

Калит сўзлар: аморф кремний, Стеблер-Вронский эффекти, спин кимёси, нанофрактал сирт, ўз-ўзини ташкил этиш критикаси.

Вакансионный механизм ионного переноса в кристаллах LaF_3

Ф.Р. Ахмеджанов*, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов, Н.М. Махаров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А.Арифова АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Received 17.10.2021

* Corresponding author: e-mail akhmedzhanov.f@gmail.com Phone: +998 90 21 21 998

С помощью пакета программ MOPAC 2016 исследован вакансионный механизм ионной проводимости в кристаллах LaF_3 внутри объема и на поверхности. Показано, что величина ионной проводимости по поверхности кристалла на несколько порядков выше по сравнению с проводимостью в его объеме. Обнаруженный эффект объясняется интенсивным перемещением вакансий, образующихся в объеме кристалла на его поверхность и соответствующим увеличением их концентрации в поверхностном слое.

Ключевые слова: суперионный проводник, вакансии, механизм ионной проводимости, междоузлие, энергия активации, поверхностные явления.

Using the MOPAC 2016 software package, the vacancy mechanism of ionic conductivity in LaF_3 crystals inside their bulk and on the surface is investigated. It is shown that the ionic conductivity over the crystal surface is several orders of magnitude higher than the conductivity in its bulk. The observed effect is explained by the intense movement of vacancies formed in the bulk of the crystal to its surface and the corresponding increase in their concentration in the surface layer of the sample.

Keywords: superionic conductor, vacancy, ionic conduction mechanism, interstice, activation energy, surface phenomena.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.261>

1. Введение

Явление интенсивного движения ионов в решетке твердого тела реализуется в достаточно широком классе веществ. К таким материалам относятся и твердотельные материалы с аномально высокой внутренней подвижностью, именуемые суперионными проводниками или твердыми электролитами [1]. Эти материалы образуют особый класс веществ, которые характеризуются чрезвычайно интересными свойствами как с фундаментальной точки зрения, так и в связи с их разнообразными применениями [2–5].

Одной из важнейших особенностей, отличающих суперионные проводники от других твердо-

тельных проводников, является их высокая проводимость по определенному типу ионов. Так, если проводимость обычных ионных кристаллов при температурах достаточно далеких от точки плавления, как правило, не превосходит $\sigma_i \approx 10^{-9}$ См/см, то ионная проводимость хороших суперионных материалов находится в пределах от 10^{-1} до 10 См/см [3, 5]. Для сравнения значения электронной проводимости в металлах равны $\sigma_e \approx 10^4 - 10^6$ См/см. Иными словами, суперионные материалы представляют собой своеобразный гибрид жидкого электролита и твердотельного диэлектрика. Причем для большого класса этих материалов переход из диэлектрического состояния

в высокопроводящее состояние имеет характер фазового перехода (ФП), размытого в некотором интервале температур.

Суперионные материалы успешно используются при создании автономных источников тока, различного вида преобразователей информации, электрохромных дисплеев, энергонакопительных конденсаторов (ионисторов) и других функциональных электрических устройств, а также электрохимических датчиков для анализа состава и свойств различных веществ. Находят широкое применение эти материалы и в качестве активного материала в разнообразных сенсорах, причем область их применения непрерывно расширяется [6-9].

В настоящей работе рассчитаны энергии миграции вакансий иона фтора в объеме кристаллической решетки и на ее поверхности, предложен механизм переноса таких вакансий на заметные расстояния. Показано, что при прочих равных условиях эти вакансии стремятся переместиться из объемной части кристалла на поверхность. Вычисления проведены с помощью пакета программ MORAS 2016 [10].

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве объектов для исследования структурных и динамических характеристик высокой внутренней подвижности выбраны СИ кристаллы трифторидов редких земель с общей формулой LnF_3 ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), обладающие достаточно высокой удельной ионной проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см) при невысоких температурах, в диапазоне 300–500 К [4-6].

В гексагональной ячейке LaF_3 двенадцать ионов фтора, расположенные между базовыми анионно-катионными плоскостями, смещены от вертикальной плоскости, проходящей через катионы лантана, на 0.042 нм (0.059а). Эти ионы принято обозначать как F_1 . Четыре иона фтора, называемые F_2 , смещены от базовых плоскостей, включающих катионы лантана, на $\epsilon = \pm 0.046$ нм (0.064с); (а и с – постоянные решетки). Причем ионы F_2 , расположенные на соседних осях Z, находятся по разные стороны относительно базовых плоскостей. Оставшиеся два иона фтора лежат точно в этих плоскостях и обозначаются F_3 . Таким образом, множество ионов фтора можно разбить на три подрешетки, называемые F_1 , F_2 и F_3 , в

которых содержание ионов фтора находится в количественном отношении 12:4:2 [5, 6].

В кристаллах LnF_3 переход из диэлектрической фазы в суперионную размыт в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки. Разупорядочение анионной подрешетки в кристалле LaF_3 происходит в области температур ≈ 180 –460 К и продолжается до температуры плавления решетки. При этом в области ≈ 180 –300 К разупорядочение решетки определяется движением в подрешетке ионов F_1 , составляющих 2/3 от общего числа ионов фтора. Оставшиеся ионы фтора F_2 и F_3 образуют вместе с ионами металла базовые анионно-катионные плоскости, подрешетки которых разупорядочиваются при температурах, превышающих 400–420 К [5, 6].

В [4-6] показано, что разупорядочение анионной подрешетки в кристаллах LnF_3 происходит путем теплового перемещения ионов фтора в энергетически эквивалентные междоузлия, расположенные между анионно-катионными плоскостями, с образованием массива точечных дефектов типа анионная вакансия-междоузельный анион. Однако физический механизм ионной миграции описан преимущественно только в рамках общей феноменологии [3-7, 10].

III. Результаты расчетов и их анализ

В рамках модели прыжкового движения ионов фтора в LnF_3 использовано выражение для ионной проводимости в некотором направлении r в виде произведения числа подвижных ионов n_d на частоту их прыжков ν_d [4]:

$$\sigma_r \sim n_d \nu_d \sim \exp(-E_a/kT) \exp(-E_m/kT), \quad (1)$$

где E_a – энергия активации процесса разупорядочения решетки, связанная с образованием дефектов типа узельная вакансия-междоузельный ион, E_m – энергия активации движения.

Из электрофизических, оптических и ЯМР исследований был установлен интервал значений энергетических параметров, связанных с переносом ионов в суперионных трифторидах. Так, хорошо известно, что в кристалле LaF_3 характерные для E_a и E_m значения энергии активации имеют величину порядка 0.2–0.6 эВ [4, 6, 9].

Ранее, нами с помощью квантово-химических полуэмпирических методов PM6 и PM7 [10] были вычислены величины E_a и E_m в случае образования дефекта Френкеля с участием

ионов типа F_1 и F_2 в диэлектрической и суперионной фазах как на поверхности кристалла, так и в его объеме [11]. Элементарные вычисления с помощью выражения (1) показывают, что проводимость в суперионной фазе примерно на 4 порядка

превосходит проводимость в диэлектрической фазе. Полученные результаты имеют хорошее совпадение с экспериментом (см. таблицу).

Таблица. Сравнение экспериментальных и расчетных значений величин энергетических параметров E_a и E_m .

Температурный интервал, К	Результаты расчетов		Экспериментальные данные		Примечания
	E_a , эВ	E_m , эВ	E_a , эВ	E_m , эВ	
240–270	0.16	0.26	0.20 [12], 0.18 [13]	0.28 [12], 0.26 [14]	Движение отдельных ионов F_1
280–360	0.03	0.08	0.04 [12]	0.07 [12], 0.12 [15]	Движение ионов F_1 в СИ фазе
380–440	0.09	0.38	0.26 [12], 0.34 [13]	0.36 [12], 0.43 [14]	Движение отдельных ионов F_2 и F_3
460–640	0.03	0.15	0.06 [12], 0.08 [15]	0.10 [12], 0.14 [15]	Движение ионов F_2 и F_3 в суперионной фазе

С помощью методов РМ6 и РМ7 для ионов типа F_1 был также исследован потенциальный рельеф в процессе образования дефекта Френкеля на поверхности и в объеме для диэлектрической и суперионной фаз [11]. Полученные данные показывают, что величины E_a и E_m для иона фтора на поверхности уже в диэлектрической фазе составляют 0.07 и 0.01 эВ соответственно, что даже меньше, чем в суперионной фазе в объеме.

Вместе с тем приведенные выше данные относятся к образованию единичного дефекта, при котором миграция иона фтора невелика и составляет 2.4 Å. Вопрос же о переносе зарядов на заметное расстояние, превышающее хотя бы несколько нанометров, все еще остается открытым.

Концентрация дефектов может быть установлена с помощью следующего выражения [5, 6]:

$$X \approx A \exp(-E_m / kT). \quad (2)$$

Здесь A – коэффициент пропорциональности, E_m – энергия образования дефекта, k – постоянная Больцмана.

Таким образом, существование хотя бы тепловых дефектов в изучаемом типе кристаллов неизбежно. Рассмотрим механизм переноса вакансии иона F_1 .

Для этого была задана трехмерная модель кристаллической решетки с линейными размерами

3.5×2.0×2.2 нм. В узле решетки на месте иона фтора типа F_1 создавалась вакансия (нулевая позиция). Затем другой ион фтора, расположенный поблизости (1-я позиция), пошагово переносился сначала из узельного положения в междоузлие (2-я позиция), а затем в вакансию (рис. 1).

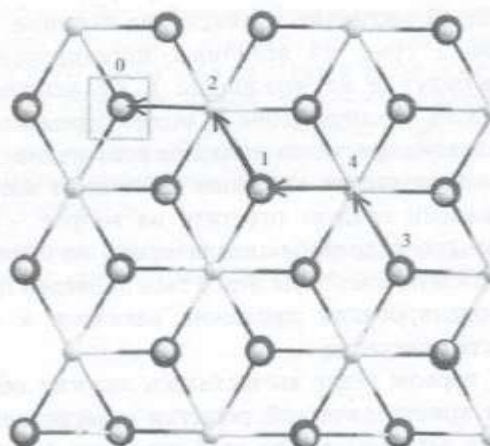


Рисунок 1. Схема миграции вакансии иона фтора F_1 .

Таким образом, вакансия перемещалась в новый освободившийся узел. При каждом таком шаге с помощью полуэмпирического метода РМ7 вычисляли полную энергию решетки. Изменение этой энергии равносильно потенциальному барьеру, который преодолевается ионом в процессе движения. Такие расчеты были проведены для

ионов, расположенных как внутри объема кристалла, так и для ионов, находящихся на поверхности в плоскости XOY (рис. 2).

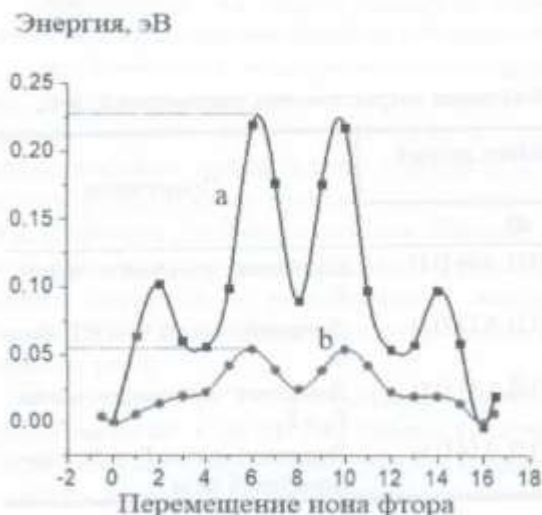


Рисунок 2. Потенциальный рельеф в процессе миграции вакансии иона фтора F_1 : (a) – объемная миграция, (b) – миграция по поверхности.

Хорошо видно, что конечная величина энергии решетки в процессе миграции вакансии из одного узельного положения в другое не отличается от начальной. В результате при дальнейшей миграции вакансии из позиции 3 в позицию 1 (рис. 1) величины потенциального барьера будут те же, что на рис. 1, т.е. используя междоузлие, вакансия иона F_1 может перемещаться по решетке кристалла на любое расстояние.

Для завершения описания механизма миграции вакансии следует ответить на вопрос – где такие вакансии должны скапливаться, на поверхности или в объеме? Для этого был проведен процесс моделирования движения вакансии к поверхности кристалла.

На первом этапе вычислялась энергия образования кристаллической решетки с вакансией в центре, а затем на место этой вакансии перемещался ион фтора, находящийся в соседней полуплоскости, расположенной ближе к поверхности. Затем опять вычислялась энергия образования кристаллической решетки. Эта операция повторялась по шагам столько раз, пока вакансия не оказывалась на поверхности кристалла. При этом устанавливалась разность энергий между решеткой с вакансией в ее центре и всеми остальными решетками кристалла, в которых вакансия переме-

щена к поверхности. Схематически этот процесс отображен на рис. 3.



Рисунок 3. Схема миграции вакансии к поверхности.

Результаты расчета представлены на рис. 4, на котором показано изменение энергии решетки кристалла при «всплытии» вакансии на поверхность.



Рисунок 4. Изменение энергии решетки в процессе миграции вакансии к поверхности.

Хорошо видно, что перемещение вакансии на поверхность кристалла является энергетически более выгодным для решетки, чем погружение вакансии с поверхности внутрь кристалла. Таким образом, даже при наличии некоторого числа вакансий внутри объема, все они через определенное время «всплывут» на поверхность, что очевидно увеличит проводимость суперионного кристалла за счет переноса ионов по поверхности.

IV. Заключение

Анализ закономерностей, наблюдаемых при разупорядочении кристаллической решетки кристаллов LnF_3 , позволяет сделать следующие выводы.

Детально рассмотрен, подтвержденный модельными расчетами, механизм ионной миграции на заметное расстояние внутри кристалла LaF_3 и

на его поверхности. Показано, что перенос по поверхности значительно эффективнее.

Выявлено, при возникновении вакансий в объеме кристалла, они будут перемещаться на поверхность, что, в свою очередь, означает еще большее повышение поверхностной проводимости по сравнению с проводимостью в объеме образца.

Полученные выводы могут представлять интерес с точки зрения разработки и конструирования новых электротехнических устройств на основе суперионных проводников структурного типа титонита LnF_3 ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$).

Метаданные

Vacancy mechanism of ion transfer in LaF_3 crystals

F.R. Akhmedzhanov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov, N.M. Makharov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies named after U.A. Arifov of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

Using the MOPAC 2016 software package, the vacancy mechanism of ionic conductivity in LaF_3 crystals inside their bulk and on the surface is investigated. It is shown that the ionic conductivity over the crystal surface is several orders of magnitude higher than the conductivity in its bulk. The observed effect is explained by the intense movement of vacancies formed in the bulk of the crystal to its surface and the corresponding increase in their concentration in the surface layer of the sample.

Keywords: superionic conductor, vacancy, ionic conduction mechanism, interstice, activation energy, surface phenomena.

Литература (References)

- [1] M.B. Salamon. Physics of Superionic Conductors. (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1979).
- [2] P. Vaschishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy. Fast Ion Transport in Solids. Electrodes and Electrolytes (New York, Amsterdam, Oxford: North Holland, 1979. 744).
- [3] Dj. Xladik. Fizika Elektrolitov. Protsepsi perenosa v tverdyx elektrolitax i elektrodax (Moskva, Mir, 1978).
- [4] A.K. Ivanov-Shits, I.V. Murin. Ionika tverdogo tela. T.1. (Izd-vo S. Peterb. un-ta, 2000).
- [5] Yu.Ya. Gurevich, Yu.I. Xarkats. Super ionnye provodniki (Moskva, Nauka, 1992).
- [6] A.K. Ivanov-Shits, I.V. Murin. Ionika tverdogo tela. T.2. (Izd-vo S. Peterb. un-ta, 2009).

- [7] L.N. Patro, K. Hariharan. Solid State Ionics B 239, 41 (2013).
- [8] A. Escudero, C. Carrillo-Carrión, M.V. Zyuzin, W.J. Parak. Top. Curr. Chem (Cham) B 374, No 4, 48 (2016).
- [9] N.I. Sorokin, B.P. Sobolev. Fizika tverdogo tela B 61, No.1, 53 (2019).
- [10] MOPAC 2016. J.P. James (Colorado Springs, Stewart Computational Chemistry, CO, USA, 2016).
- [11] V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Technical Physics B 62, 384 (2017).
- [12] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, A.A. Fridman, E.V. Charnaya, K.T. Sharipov. Inorganic Materials B 46, 1143 (2010).
- [13] Fujaraa, D. Kruk, O. Lipsa, A.F. Privalova, V. Sinitsyn, H. Stork. Solid State Ionics B 179, 2350 (2008).
- [14] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtne. Appl. Mater. Interfaces B 6, 2103 (2014).
- [15] Allain Tressaud. Functionalized Inorganic Fluorides (Bordeaux University, France, 2010).

LaF_3 кристалларида ион ўтказишнинг вакансия механизми

Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов, Н.М. Махаров

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

МОРАС 2016 дастурий таъминот тўпламидан фойдаланиб, LaF_3 кристалларида ҳажм ичидаги ва сиртдаги ион ўтказувчанлигининг вакансия механизми ўрганилди. Кўрсатилгандек, кристалл юзасидаги бўш жойларга ионлар ўтказилганда, ион ўтказувчанлигининг киймати ҳажм ўтказувчанликка нисбатан бир неча даражага ортади. Кузатилган эффект кристалл ҳажмида ҳосил бўлган вакансияларнинг унинг юзасига интенсив ҳаракати ва уларнинг сирт қатламидаги концентрациясининг мос равишда ошиши билан изоҳланади.

Калит сўзлар: LaF_3 кристалли, вакансия, ион ўтказувчанлик механизми, активация энергияси, сирт ҳодисалари.

Simulation of physical processes in light-emitting diode pumped lasers

A.A. Sherniyozov*, F.A. Shermatova, Sh.D. Payziyev, Sh.A. Begimkulov, F.M. Kamoliddinov, A.G. Qahhorov, A.G. Aliboyev

Institute of Ion-plasma and laser technologies, Durmon yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

Received 16.10.2021

* Corresponding author: anvar.sherniyozov@gmail.com

Разработана «end-to-end» симуляционная модель твердотельного лазера со светодиодной накачкой с использованием метода трассировки фотонов Монте-Карло. Модель учитывает полную специфику и спектральные характеристики светодиодов. Насколько нам известно, эта модель является первой в своем роде, позволяющая проводить комплексный анализ лазерных систем со светодиодной накачкой. Модель выявила несколько важных моментов, которые необходимо учитывать при практической реализации лазеров со светодиодной накачкой.

Ключевые слова: светодиод, лазеры со светодиодной накачкой, Ce:Nd:YAG.

We have developed an end-to-end simulation model for the light-emitting diode-pumped solid-state laser using the Monte Carlo photon tracing technique. The model considers complete specifics and spectral characteristics of light-emitting diodes. This model is the first of its kind to enable comprehensive analysis of light-emitting diode-pumped laser systems to the best of our knowledge. The model revealed several critical implications, which can be considered in the practical realization of light-emitting diode-pumped lasers.

Keywords: light-emitting diode, LED pumped lasers, Ce:Nd:YAG.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.262>

I. Introduction

The development of energy-efficient and cheap lasers with pre-defined output characteristics is one of the most critical problems in laser physics. In this vein, light-emitting diode (LED) pumped solid-state lasers have attracted increasing attention [1]. The availability of increasingly powerful and efficient LEDs has contributed to this renewed interest. Indeed, in recent years, LEDs have become more powerful. Their price drops due to mass production, which, in turn, indicates the possibility of obtaining inexpensive solid-state lasers in the foreseeable future.

In solid-state lasers, the spectral characteristic of LEDs is an exciting choice since their spectral width is broader than that of laser diodes, which makes it

possible to target several absorption peaks of the active medium simultaneously. However, compared to other broadband pumping sources, such as solar [2, 3] or lamp pumping, the LED spectrum is narrower, making it easier to combat adverse thermal effects. Here, a natural question arises: why LEDs have not found wide application in commercial lasers, even though the first experimental implementation of LED-pumped laser was carried out several decades ago in 1964 [4]? The review of the literature on the topic could not provide a definitive answer to this question. While the underlying reason is unclear, we can speculate that an inconvenient emission pattern from LEDs, the difficulty in integrating LEDs into laser resonators and the instability of LED output power might have contributed to an early stagnation of

LED pumped lasers. After several decades, LEDs have experienced unprecedented perfection in all aspects, nonetheless, these problems persist. At this point, there are encouraging advances: significant progress has been made in miniaturizing LEDs; electronic technologies have reached a certain level of maturity; the development of mathematical (simulation) models becomes less complex and widely available, which considerably saves time and cost in the early stages of the emergence of new LED pumped laser technologies. The latter point is the subject of this article.

Recently published experimental studies [5-13] on LED pumped lasers give evidence of the reality that the development of LED-pumped lasers is at an early stage in terms of efficiency and stability. In this regard, it became necessary to create accurate models of LED-pumped lasers. As far as we know, such end-to-end models are not found in the literature. Therefore, we studied the possibility of developing complex and accurate models of LED-pumped lasers.

Before proceeding further, we would like to emphasize one feature of the model. Currently, LEDs as a pump source can be divided into two groups: direct and indirect. In direct pumping, optical fields emitted from LEDs are concentrated to an active medium using some form of pumping chamber [5-9].

In the case of an indirect pumping scheme, the emission spectrum of the LED is frequency shifted to achieve a more suitable spectrum shape for targeting the absorption peaks of the active medium [1, 10-13]. Frequency shifting can be done using an intermediate medium, which in the literature is called luminescent concentrators [14]. The former, direct pumping, is studied in this paper.

II. Modeling method and LEDs

The simulation model is built by the Monte-Carlo photon tracing method, which was successfully used in our early studies [2, 3, 15], mainly for solar pumping lasers. It can be argued that this method best suits the development of the simulation model because of its flexibility to take into account the specifics of LED-pumped lasers, such as the randomness of photon emission (direction and wavelength initiated from the LED spectrum) and the structural complexity of the pump chamber.

Complete knowledge of the pumping source is an essential part of modeling in LED-based systems since the radiation pattern of LEDs varies depending on their design. Traditionally there are several

emitting $p-n$ junctions located between two substances. Physical properties of involved materials in LED manufacturing tailor the emission pattern. Therefore, it was crucial that the model had to start with the emission process. In Figure 1, the radiation pattern of one $p-n$ junction is represented.

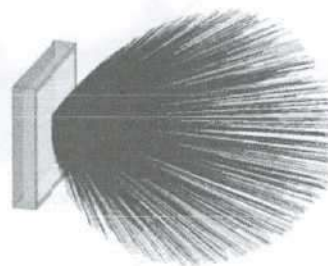


Figure 1. Emission pattern.

In this particular example, the pattern is a spherical Lambertian shape. Based on a pre-given emission pattern, the model can determine the direction or trajectory of the emitted photons. The reason for accurately determining the direction of the emitted photon is that it directly affects the model's accuracy. Another vital factor is the divergence of LED radiation, which is demonstrated in Figure 2. It can be seen how fast it spreads, even within a few millimeters. This non-directionality property of LED radiation plays a role in the design of pumping cavities.

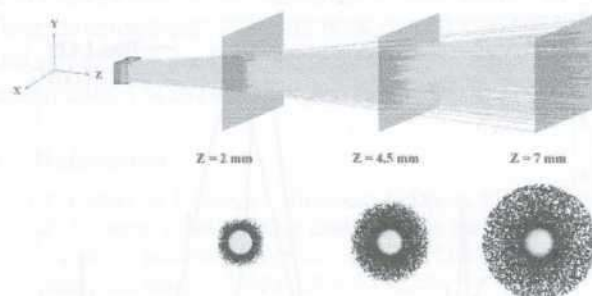


Figure 2. Divergence of LED radiation.

III. Model

One of the recent experimental studies was chosen as a reference for the development of the model [5]. A general view of the laser system for which the simulation model was used is shown in Fig. 3, where sample photon trajectories (blue lines) and their absorption coordinates (dots) in the active medium. The laser system consists of a cylindrical pumping chamber 25 mm in diameter with a $22 \times 22 \text{ mm}^2$ square hole

on each side for accommodating two LED arrays consisting of 10×10 elements on aluminum-coated ceramics. Blue LED and Ce: Nd:YAG were chosen as the

active medium due to the broad spectral overlap of their emission and absorption spectra, respectively.

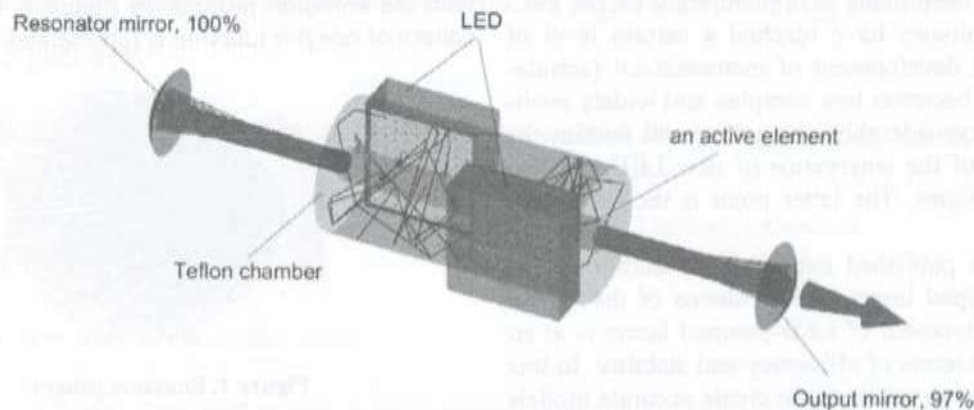


Figure 3. General view of the laser system.

Notably, the blue LED and Ce:Nd:YAG peaks coincide around 460 nm, as shown in Fig. 4. Parameters were introduced for a diffusely reflecting pump chamber made of teflon due to its broadband reflection properties. The laser rod, 6 mm in diameter and 5 cm in length, is located in the center of the cylindrical chamber by two sliding end caps, they are also made of teflon.

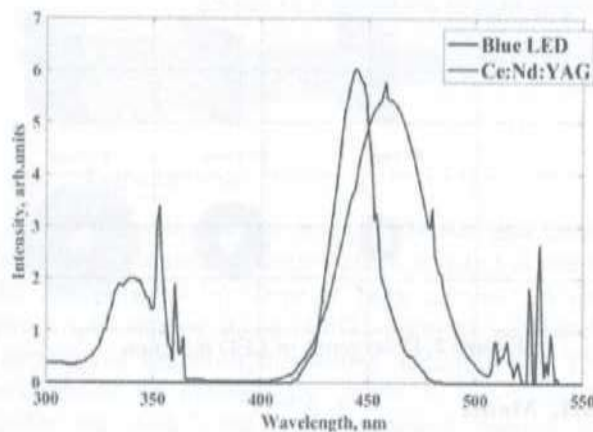


Figure 4. The emission spectrum of Blue LED and absorption spectrum of Ce:Nd:YAG.

IV. Results and discussions

We obtained the pumping (absorption) distribution within the active medium (Fig. 5), which dramatically impacts the quality of the output beam. In addition,

pumping distributions can further be used to determine the temperature distribution.

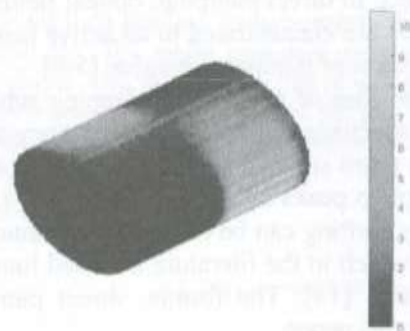


Figure 5. Pumping distribution of photons within the active medium.

The obtained distributions provide several implications for the design of LED lasers. First, using the temperature distribution, desired requirements for the cooling configuration can be predicted. Second, the efficiency and functionality of the pumping chamber can be assessed. For example, an examination of Fig. 5 in the radial direction reveals that the diffusive chamber walls, used in [5], on pumping distribution and hence efficiency is not as high as expected, meaning the need for further optimization of the cavity. The absorption of photons directly from the LED dominates over the absorption of photons after reflection from the chamber walls. However, only a tiny

percentage of emitted photons less than 40% (calculated using the divergence of the LED radiation (Fig. 2)) can directly fall into the active medium. Examining the figure in the axial direction shows that pumping distribution seems to be uniform, as expected by placing two LEDs on opposite sides of the active medium and symmetrically shifting.

To calculate the LED laser output from our model, we set the electrical-to-optical conversion efficiency of each LED at a constant value of 15%. In this case, the optical-to-optical pumping efficiency determined from the simulation model, energy transfer from LED light to the active medium, was 14%. As a final step of the end-to-end model, LED pumped laser output power was calculated [3], taking into account resonator parameters (such as an output coupler, 97%, geometrical size, and optical properties of the active medium) and pumping efficiency.

Figure 6 shows a representative quasi-continuous wave (QCW) output pulse profile derived from the rate equations [16] with a pump power of 350 W. When operating in the QCW regime, the laser output exhibited strong relaxation oscillations with a frequency proportional to the pump power.

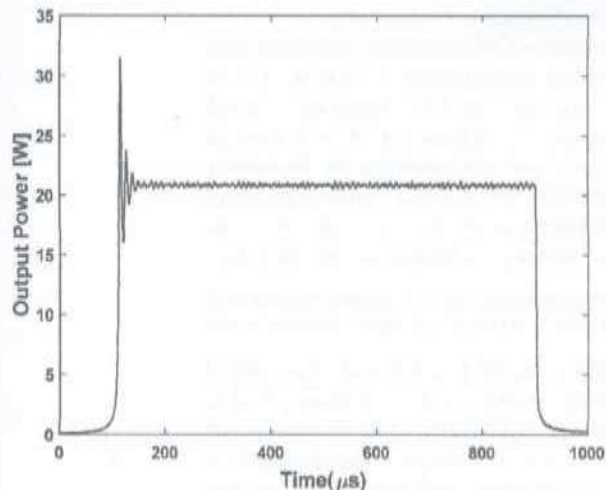


Figure 6. QCW lasing output profile.

The calculated input-output relationship of the LED-pumped laser system is plotted in Fig. 7, showing 4.8% efficiency. The correspondence in the output characteristics shown by both Fig. 6 and Fig. 7 indicates that the developed simulation model is consistent and stable.

It should be noted that electrical-to-optical conversion (energy from power grid to LED light power) is not present in the Fig. 7. If the electrical to optical

efficiency of LED is considered, the overall conversion efficiency further decreases.

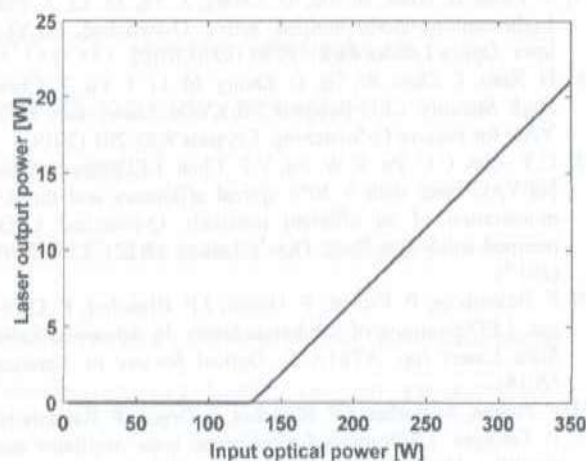


Figure 7. Input-output power relationship.

V. Conclusions

The developed model makes it possible to evaluate a broad class of LED-pumped laser systems. The model is powerful enough to provide detailed information about the operation of every detail of the system. The developed simulation model revealed several critical implications, which can be very useful in designing LED pumped lasers. We are convinced that validated and easily accessible simulation models of LED lasers can be an outstanding contribution to the field development. For this reason, full validation of the developed model with experimental data and its optimization is the topic of our future studies.

References

- [1] P. Pichon, A. Barbet, J.P. Blanchot, F. Druon, F. Balembois, P. Georges. Light-emitting diodes: a new paradigm for Ti:sapphire pumping. *Optica* **5**(10), 1236-1239 (2018). <https://doi.org/10.1364/OPTICA.5.001236>.
- [2] Sh. Payziyev, Kh. Makhmudov, and Yasser A. Abdel-Hadi. Simulation of a new solar Ce:Nd:YAG laser system. *Optik* **156**, 891-895 (2018).
- [3] A.A. Sherniyozov and Sh.D. Payziyev. Solar pumped lasers: high-efficiency multi-pass side pumping scheme with Fresnel lens. *Applied Solar Energy* **56**, No.6, 458-465 (2020).
- [4] S.A. Ochs and J.I. Pankove. Injection-luminescence pumping of a $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{2+}$ laser. *Proceedings of the IEEE* **52**, No.6, 713-714 (1964).
- [5] B. Villars, E. Steven Hill, and Charles G. Durfee. Design and development of a high-power LED-pumped Ce:Nd:YAG laser. *Optics Letters* **40**, No.13, 3049-3052 (2015).

- [6] K.Y. Huang, C.K. Su, M.W. Lin, Y.C. Chiu, Y.C. Huang. Efficient 750-nm LED-pumped Nd:YAG laser. *Optics Express* 24(11), 12043-12054 (2016).
- [7] T. Zhao, H. Xiao, W. Ge, Q. Zhong, J. Yu, M. Li, Z. Fan. Light-emitting-diode-pumped active Q-switched Nd:YLF laser. *Optics Letters* 44(8), 1956-1959 (2019).
- [8] H. Xiao, T. Zhao, W. Ge, Q. Zhong, M. Li, J. Yu, Y. Chen. High Stability LED-Pumped Nd:YVO₄ Laser with a Cr:YAG for Passive Q-Switching. *Crystals* 9(4), 201 (2019).
- [9] C.Y. Cho, C.C. Pu, K.W. Su, Y.F. Chen. LED-side-pumped Nd:YAG laser with > 20% optical efficiency and the demonstration of an efficient passively Q-switched LED-pumped solid-state laser. *Optics Letters* 42(12), 2394-2397 (2017).
- [10] F. Balembois, P. Pichon, F. Druon, J.P. Blanchot, P. Georges. LED-pumping of solid-state lasers. In *Advanced Solid State Lasers* (pp. ATu1A-2). Optical Society of America (2018).
- [11] P. Pichon, A. Barbet, J.P. Blanchot, F. Druon, F. Balembois, P. Georges. LED-pumped alexandrite laser oscillator and amplifier. *Optics Letters* 42(20), 4191-4194 (2017).
- [12] P. Pichon, F. Druon, J.P. Blanchot, F. Balembois, P. Georges. LED-pumped passively Q-switched Cr:LiSAF laser. *Optics Letters* 43(18), 4489-4492 (2018).
- [13] A. Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J.P. Blanchot, S. Forget, P. Georges. Light-emitting diode pumped luminescent concentrators: a new opportunity for low-cost solid-state lasers. *Optica* 3(5), 465-468 (2016).
- [14] A. Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J.P. Blanchot, S. Forget, P. Georges. New scheme for pumping solid-state lasers based on LED-pumped luminescent concentrators. In *Applications of Lasers for Sensing and Free Space Communications* (pp. JTU2A-15). Optical Society of America (2016).
- [15] A.A. Sherniyozov, et al. An efficient solar-pumped Ce:Nd:YAG laser with Fresnel lens. *Uzbek Journal of Physics* 21, No.6, 370-374 (2019).
- [16] Sh.D. Payziyev, et al. Effect of Cr³⁺ impurities in Nd:Cr:GSGG and Nd:Cr:YAG laser materials on parameters of lasers at solar pumping. *Uzbek Journal of Physics* 17, No.4, 254-260 (2015).

Ёруғлик диод оркали оптик дамланган лазерлардаги физик жараёнлар симуляцияси

А.А. Шерниёзов, Ф.А. Шерматова, Ш.Д. Пайзиёв, Ш.А. Бегимкулов, Ф.М. Камолитдинов, Ғ. Қахҳоров, А.Ғ. Алибоев

Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Монте-Карло фотон трассировка методи ёрдамида ёруғлик диоди оркали оптик дамланган қаттиқ жисм лазерининг “end-to-end” симуляция модели яратилди. Моделда ёруғлик диодларининг тўлиқ спецификаси ва спектрал хусусиятларини ҳисобга олинган. Биздаги маълумотларга кўра, бу ёруғлик диоди оркали оптик дамланган лазер тизимларини ҳар томонлама таҳлил қилиш имконини берадиган биринчи модел. Моделлаштириш оркали ёруғлик диоди оркали оптик дамланган лазерларни амалиётда қўллашда ҳисобга олинини керак бўлган бир неча муҳим жиҳатлар аниқланди.

Калит сўзлар: ёруғлик диоди, ёруғлик диоди оркали оптик дамланган лазерлар, Ce:Nd:YAG.

Формирование тонких пленок Mn_4Si_7 на различных подложках методом магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения

В.В. Клечковская¹, А.С. Рысбаев², Т.С. Камилов², И.Р. Бекпулатов^{*2}, Б.Д. Игамов², И.Х. Турапов²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский просп., 59, 119333, Москва, Россия

²Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан

Получена 05.07.2021

* Corresponding author: e-mail bekpulatov85@rambler.ru, Phone: +99897 755-77-64

В работе методами магнетронного и лазерного распыления объемного силицида марганца Mn_4Si_7 на поверхности различных подложек (Si, SiO_2 , ситалл и слюда) выращены тонкие пленки Mn_4Si_7 , определены оптимальные режимы формирования пленок, обеспечивающих высокие значения термоэлектрических характеристик. Кроме того, исследована морфология поверхности, кристаллическая структура и элементный состав полученных пленок. Установлено, что термоэдс пленок высшего силицида марганца при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что объясняется селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокластеров. Также показано, что наибольшим коэффициентом преобразования обладают пленки высшего силицида марганца, выращенные на подложке из слюды, что связано с низкой удельной теплопроводностью слюды. Пленки на SiO_2 имеют меньший коэффициент преобразования, однако они обладают высоким быстродействием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и поэтому они могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона.

Ключевые слова: пленки высшего силицида марганца (ВСМ), магнетронное распыление, лазерное нанесение пленок, удельное сопротивление, коэффициент термоэдс, морфология поверхности

In this work, thin films of Mn_4Si_7 were grown by the methods of magnetron and laser sputtering of bulk manganese silicide Mn_4Si_7 on the surface of various substrates (Si, SiO_2 , sitall, and mica), the optimal modes of film formation were determined, which ensure high values of thermoelectric characteristics. In addition, the surface morphology, crystal structure, and elemental composition of the obtained films were investigated. It was found that the thermoelectric power of films of higher manganese silicide during the transition from the amorphous state to the nanocrystalline state increases, which is explained by the selective scattering of charge carriers at the boundaries of nanoclusters. It was also shown that the highest conversion coefficient is possessed by higher manganese silicide films grown on a mica substrate, which is associated with the low thermal conductivity of mica. Films on SiO_2 have a lower conversion coefficient, but they have a high speed of response, and films on mica and sitall have a high sensitivity, and therefore they can be used in detectors of thermal radiation of IR waves.

Keywords: films of higher manganese silicide (HMS), magnetron sputtering, laser deposition of films, resistivity, thermoelectric force, thermoelectric coefficient, surface morphology.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.263>

I. Введение

Получение и преобразование энергии является одним из важнейших направлений деятельности современной цивилизации [1]. Большое внимание привлекают твердотельные термоэлектрические преобразователи, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако для масштабных промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенно повысить их эффективность, что, в первую очередь, связано с увеличением эффективности термоэлектрических материалов [2-9].

Из всех представляющих интерес для термоэлектричества соединений кремния можно выделить моносилицид кобальта (CoSi), дисилицид железа (FeSi_2), высший силицид марганца ($\text{MnSi}_{1.7}$) и твердые растворы на основе соединений Mg_2X ($\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$). Одним из перспективных путей повышения термоэлектрической эффективности считается наноструктурирование [10-12]. Высший силицид марганца (BCM), Mn_4Si_7 , обладает в легированном состоянии достаточно высокой термоэлектрической эффективностью с p -типом проводимости.

Целью данной работы является исследование формирования тонких пленок BCM Mn_4Si_7 на различных подложках методами магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения.

II. Методика и материалы

Пленки Mn_4Si_7 получены магнетронным распылением монокристалла BCM, выращенного методом Бриджмента на установке магнетронного распыления EPOS-PVD-DESK-PRO. Исследованы морфология поверхности, кристаллическая структура и элементный состав пленок методами электронной микроскопии и дифракции отраженных электронов. Транспортные свойства пленок исследовали в процессе термического отжига в вакууме или на воздухе. При этом измеряли термоэдс S и электросопротивление R [13, 14].

Пленки Mn_4Si_7 также были получены и методом импульсного лазерного осаждения. На

установке ВУП-5 в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па с помощью импульсного лазерного излучения, получаемого от лазера ЛТИ-403, проводили распыление кристалла BCM, закрепленного на вращающуюся мишень. В ЛТИ-403 в качестве активного элемента используется алюмо-иттриевый гранат с добавкой неодима АИГ:Nd³⁺. Оптическая накачка монокристаллов АИГ:Nd³⁺ осуществляется лампой типа ИНП 5/50А с ксеноновым наполнителем. Рабочие характеристики ЛТИ-403 следующие: длина волны $\lambda = 1.064$ мкм и 0.532 мкм; длительность импульса на полувысоте 20–50 нс; частота повторения 10–50 Гц; энергия лазерного излучения на длине волны $\lambda = 1.064$ мкм 0.3–0.4 Дж и 0.02–0.1 Дж на длине волны 0.532 мкм; энергетическая расходимость излучения не более 3 мрад (неточность энергии импульсов 3–5%).

Существующие в настоящее время методы осаждения тонких пленок с использованием низкотемпературной плазмы и ионного облучения дают возможность получать пленки различных материалов (в том числе многокомпонентных, тугоплавких материалов), которые практически невозможно получить термовакuumным методом [15].

Одним из важнейших отличий ионно-плазменного нанесения от термовакuumного является высокая энергия распыленных частиц. Эти частицы по сравнению с испарением с энергий 0.15 эВ при $T_{\text{исп}} \sim 2000$ К, обладают энергией ~ 4 –5 эВ, что позволяет осаждающимся частицам частично внедряться в подложку, обеспечивая высокую адгезию пленки с подложкой [16].

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В поликристаллическом состоянии размеры кристаллитов значительно превышают характерные длины свободных пробегов носителей, возможно, поэтому вклад размерных эффектов в увеличение S исчезает. В этом случае основное рассеяние носителей происходит внутри кристаллитов, а не на границах, что приводит к уменьшению доли селективного рассеяния носителей заряда и к уменьшению термоэдс [17].

Пленки Mn_4Si_7 осаждали на предварительно окисленную при температуре 1200°C подложку кремния. Толщина слоя SiO_2 была ~ 0.50 мкм.

Пленки Mn_4Si_7 также осаждали на подложки из ситалла типа СТ-50-1 и на подложки из слюды толщиной ~ 10 мкм.

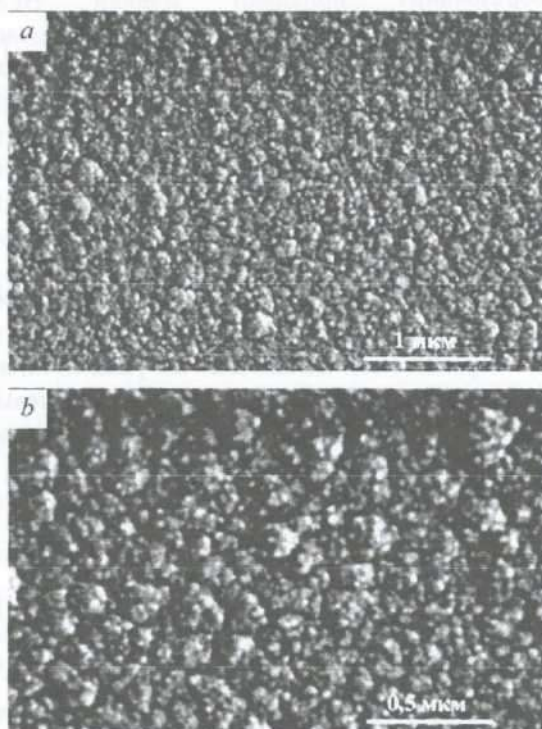


Рисунок 1. Структура пленки ВСМ на слюдяной подложке в различных масштабах.

На рис. 1 приведены микрофотографии строения пленки Mn_4Si_7 , полученной на поверхности слюды (рис. 1 а и б). Они показывают, что поверхность Mn_4Si_7 пленки имеет мелкозернистую однородную структуру, что говорит о достаточной гладкости полученной пленки.

Сравнение термоэлектрических свойств полученных пленок Mn_4Si_7 показало, что наибольшим коэффициентом преобразования обладают пленки ВСМ, выращенные на подложке из слюды, что объясняется низкой удельной теплопроводностью слюды $\kappa = 0.14$ Вт/м·К. Пленки на SiO_2 имели меньший коэффициент преобразования, т.к. у них $\kappa = 10$ Вт/м·К. ВСМ пленки на SiO_2 обладают высоким быстродействием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона [18-21].

Рассмотрим пленки ВСМ Mn_4Si_7 , полученные методом импульсного лазерного осаждения.

Распыление проводилось при плотности энергии 3.18 Дж/см² с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм. Длительность импульсов составляла $\tau = 20$ нс, время распыления $t = 60$ мин. Во время осаждения пленки ВСМ мишень и подложка равномерно вращались. Температурные зависимости термоэдс S пленки ВСМ толщиной $d = 0.5$ мкм без отжига и после отжига при 400°C в течение 20 мин приведены на (рис. 2, без отжига) и (рис. 3, после отжига).

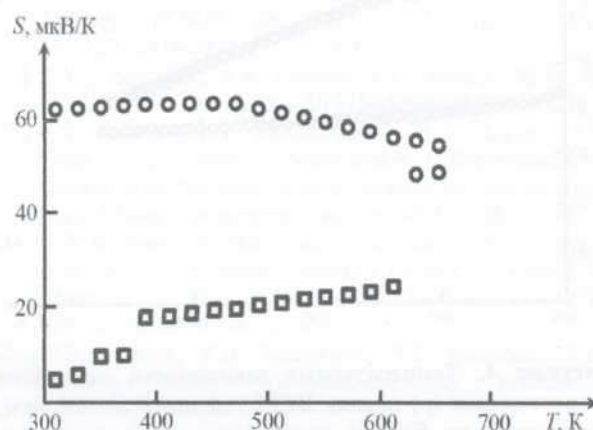


Рисунок 2. Температурные зависимости термоэдс пленки ВСМ толщиной $d = 0.5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке без отжига: нагрев (нижняя кривая), охлаждение (верхняя кривая).

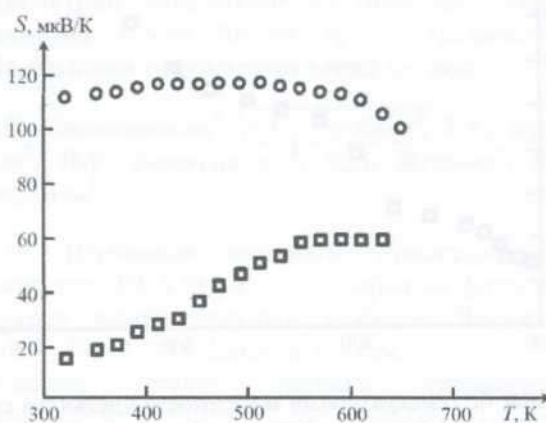


Рисунок 3. Температурные зависимости термоэдс пленки ВСМ толщиной $d = 0.5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке после отжига при 400°C в течение 20 мин, нагрев (нижняя кривая), охлаждение (верхняя кривая).

Видно, что после отжига термоэдс S пленки ВСМ возрастает почти в 2 раза и достигает 120

мкВ/К. Вероятно, это связано с существенным уплотнением и образованием нанокристаллических включений. Подтверждением данного предположения является резкое возрастание удельного сопротивления ρ после отжига при 400°C (рис. 4) по сравнению со значениями до отжига (рис. 5).

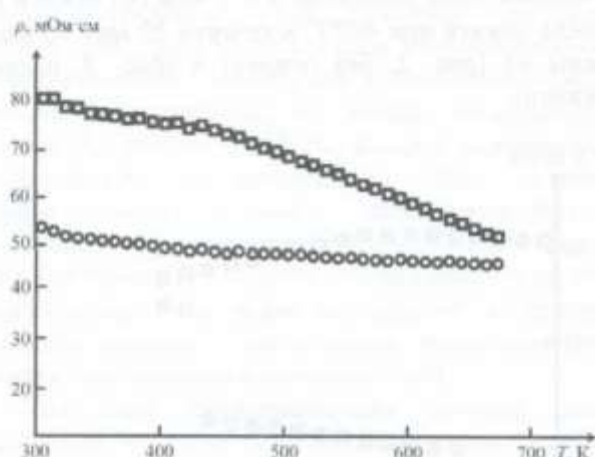


Рисунок 4. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) пленки BSM толщиной $d = 0.5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке после отжига при 400°C в течение 20 мин, нагрев (верхняя кривая), охлаждение (нижняя кривая).

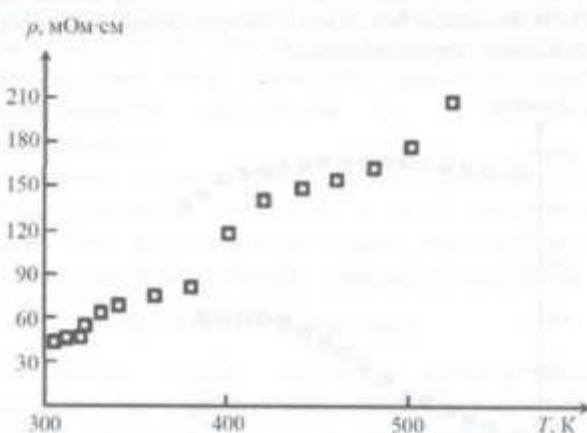


Рисунок 5. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) пленки BSM толщиной $d = 0.5$ мкм, полученной на SiO_2/Si подложке без отжига.

IV. Заключение

Таким образом, термоэдс пленки BSM при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что связано с селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокластеров. При переходе из

нанокристаллического в поликристаллическое состояние термоэдс уменьшается.

Показано, что наибольшим коэффициентом преобразования обладают пленки BSM, выращенные на подложке из слюды, что объясняется низкой удельной теплопроводностью слюды $\kappa = 0.14$ Вт/м·К. Пленки на SiO_2 имели меньший коэффициент преобразования, т.к. у них $\kappa = 10$ Вт/м·К. BSM пленки на SiO_2 обладают высоким быстродействием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона.

Авторы считают своим долгом указать на неопределенный вклад, внесенный проф. Рысбаевым при проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов и очень благодарны ему.

Метаданные

Formation of thin films of Mn_4Si_7 on the surface of various substrates by the methods of magnetron sputtering and impulse laser precipitation

V.V. Klechkovskaya¹, A.S. Rysbaev², T.S. Kamilov², I.R. Bekpulatov², B.D. Igamov², I.Kh. Turapov²

¹Institute of Kristallografiya named by A.V. Shubnikov, FNIC «Kristallografiya i Fotonika» RAN, Leninskiy avenue, 59, 119333, Moscow, Russia

²Tashkent State Technical University named by Islam Karimov, University str., 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan

In this work, thin films of Mn_4Si_7 were grown by the methods of magnetron and laser sputtering of bulk manganese silicide Mn_4Si_7 on the surface of various substrates (Si, SiO_2 , sital, and mica), the optimal modes of film formation were determined, which ensure high values of thermoelectric characteristics. In addition, the surface morphology, crystal structure, and elemental composition of the obtained films were investigated. It was found that the thermoelectric power of films of higher manganese silicide during the transition from the amorphous state to the nanocrystalline state increases, which is explained by the selective scattering of charge carriers at the boundaries of nanoclusters. It was also shown that the highest conversion coefficient is possessed by higher manganese silicide films grown on a mica substrate, which is associated with the low thermal conductivity of mica. Films on SiO_2 have a lower conversion coefficient, but

they have a high speed of response, and films on mica and sital have a high sensitivity, and therefore they can be used in detectors of thermal radiation of IR waves.

Keywords: films of higher manganese silicide (HMS), magnetron sputtering, laser deposition of films, resistivity, thermoelectric force, thermoelectric coefficient, surface morphology

Литература (References)

- [1] V.S. Kuznetsova, S.V. Novikov, C.K. Nichenametla, J. Calvo, M. Wagner-Reetz. *Semiconductors* **53**, No.6, 775-779 (2019). Doi:10.1134/S106378261906 0101.
- [2] S. Ranganathan, M. Heimendahl. *Journal of Materials Science* **16**, 2401-2404 (1981).
- [3] S.S. Grabchikov. *Amorfnyy elektroliticheski osazhdennyye metallicheskie splavy* (Minsk, Izd. Tsentr BGU, 2006).
- [4] L. Hicks, M. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **47**, 12727-12731 (1993).
- [5] A.I. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, et al. *Nature* **451**, No.7175, 163-167 (2008). Doi:10.1038/nature06381.
- [6] M.G. Kanatzidis. *Chemistry of Materials* **22**, No.3, 648-659 (2010). Doi:10.1021/cm902195j.
- [7] Z. Iqbal, A. Webb, S. Veprek. *Applied Physics Letters* **36**, No.2, 163-165 (1980).
- [8] J. Petermann. *Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto Univ.)* **69**, No.2, 84-91 (1991).
- [9] R. Brahma, K. Ghanashyam. *Bulletin of Materials Science* **35**, No.4, 551-560 (2012).
- [10] A.T. Burkov, A.I. Fedotova, A.A. Kas'yanov, R.I. Panteleev, T. Nakamae. *Metody i ustroystva izmereniya termoelektricheskikh materialov pri vysokikh temperaturakh. Nauchno-tekhnicheskiiy vestnik informatsionnykh tekhnologiy mekhaniki i optiki* **15**, No.2, 173-195 (2015).
- [11] L.D. Ivanova. *Poluchenie termoelektricheskikh materialov na osnove vysshego silitsida margantsa. Neorg. Materialy* **47**, No.9, 1065-1070 (2011).
- [12] A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.K. Zaitsev, H. Reith. *Semiconductors* **51**, No.6, 689-691 (2017). Doi: 10.1134/S1063782617060094.
- [13] A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.V. Khovaylo, J. Schumann. *Journal of Alloys and Compounds* **691**, 89-94 (2017). Doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.117.
- [14] T.S. Kamilov, A.S. Rysbaev, A.I. Kamardin, A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.V. Klechkovskaya, A.S. Orekhov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov. *Poluchenie tonkikh plenok VSM metodom magnetronnogo raspyleniya. Uzbekskiy Fizicheskii Zhurnal* **21**, No.3, 153-158 (2019).
- [15] A.S. Rysbaev, V.V. Klechkovskaya, Sh.Kh. Dzhurayev, T.S. Kamilov, Zh.B. Khuzhaniyazov, B.D. Igamov. *Issledovanie elektrofizicheskikh svoystv tonkikh plenok VSM, poluchennykh metodom magnetronnogo raspyleniya. Tezisy Respublikanskoy konferentsii «Sovremennyye Problemy Fiziki Poluprovodnikov* 154-156 (2019).
- [16] A.S. Orekhov, V.V. Klechkovskaya, Ye.V. Rakova, F.Yu. Solomkin, S.V. Novikov, L.V. Bochko, G.N. Isachenko. *Ustanovlenie vzaimosvyazi mikrostruktury i termoelektricheskikh svoystv kristallov vysshego silitsida margantsa, legirovannykh germaniyem. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov* **51**, No.7, 925-928 (2017).
- [17] V.V. Khovaylo, T.A. Korolkov, A.I. Voronin, M.V. Goshenkov, A.T. Burkov. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, No.7, 3541-3546 (2017). Doi: 10.1039/c6ta09092c.
- [18] K. Oura, G.V. Lifshits, A.A. Saraninid. *Vvedeniye v Fiziku Poverkhnosti* (Moskva, Nauka, 2006).
- [19] A. Burkov. *Thermoelectrics Handbook*. Ed. by D. Rowe (CRC Press, p. 22-1 – 22-12, 2006).
- [20] A.V. Sirotkin. *Akademicheskaya publitsistika* № 12, 62-64 (2018).
- [21] T.I. Danilina, P.Ye. Troyan, Yu.V. Sakharov, Yu.S. Zhidik. *Doklady TUSUR* **20**, No.3, 40-45 (2017). Doi: 10.21293/1818-0442-2017-20-3-40-45.
- [22] F.YU. Solomkin, V.K. Zaytsev, S.V. Novikov. *ZhTF* **83**, No.2, 141-145 (2013). Doi: 10.1134/S1063784213020230.
- [23] T.S. Kamilov, V.V. Klechkovskaya, B.Z. Sharipov, I.V. Ernst, V.K. Zaytsev. *Elektricheskie i fototermoelektricheskie svoystva geterofaznykh struktur na osnove kremniya i silitsidov margantsa* (Tashkent, MERIYUS, 2014).
- [24] A.S. Rysbaev, I.R. Bekpulatov, B.D. Igamov, Sh.X. Juraev, A.A. Rysbaev. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials* **3**, No.3, 254-259 (2019). Doi:10.29317/EJPFM.2019030307.
- [25] B.D. Igamov, R.A. Khaydarov, A.I. Kamardin, V.G. Lisitsyn. *Tezisy VII-mezhdunarodnoy konferentsii* (Tashkent, s.176, 2018).
- [26] T.S. Kamilov, A.S. Rysbaev, V.V. Klechkovskaya, A.S. Orekhov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov. *Applied Solar Energy* **55**, No.6, 380-384 (2019). Doi: 10.3103/S0003701X19060057.

Магнетрон чанглатиш ва импульс лазерли ўстириш усули билан турли тагликларда Mn_4Si_7 юпка плёнкасини ҳосил қилиш

В.В. Клеchkovskaya¹, А.С. Рисбаев², Т.С. Камиллов², И.Р. Бекпулатов², Б.Д. Игамов², И.Х. Турапов²

¹А.В. Шубников номидаги Кристаллография институти, РФА “Кристаллография ва фотоника” федерал илмий тадқиқот маркази, Ленинский просп., 59, 119333, Москва, Россия

²Тошкент давлат техника университети Университет кўчаси 2-уй, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

Мазкур ишда магнетрон ва лазерли чанглатиш усулларида фойдаланиб турли тагликларда (Si , SiO_2 , ситалл ва слюда) ҳажмий силицид марганци Mn_4Si_7 юпка плёнкаси ҳосил бўлишининг оптимал режимлари ва бу плёнкаларнинг юқори термоэлектрик хоссаларига эга бўлиши баён қилинган. Шунинг билан биргаликда ҳосил

килинган плёнканинг юза морфологияси, кристаллик структураси ва элемент таркиби тадқиқ қилинган. Аниқланишича, марганец олий силициди плёнкасининг аморф ҳолатдан нанокристал ҳолатга ўтиш жараёнида термо эюки ортади, бу нанокластерлар чегарасида заряд ташувчиларнинг селектив тарқалишига боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, марганец олий силициди плёнкалари юқори термоэлектрик ўзгартириш коэффициентига эга эканлиги слюда тағлигининг паст иссиқлик ўтказувчанлиги билан боғлиқлиги кўрсатилган. SiO_2 плёнкалари паст термоэлектрик ўзгартириш коэффициентига эга, лекин улар юқори тез таъсир этиш яъни слюда ва ситалл асосидаги плёнкалар юқори сезувчанликка эга ва шунинг учун улар ИҚ диапазонидаги иссиқлик нурланишини қабул қилгичлар сифатида қўлланилиши мумкин.

Калит сўзлар: Mn_4Si_7 юпка плёнкаси, магнетрон ва лазерли чанглатиш усуллари, солиштирма қаршилик, термо эюк коэффициенти, юза морфологияси

Морфологические, структурные и электрические свойства пленок Sb_2Se_3 , полученных методом ХМПО от отдельных источников элементов Sb и Se, для солнечных элементов

Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров*, А.А. Мавлонов, Б.А. Эргашев, М.А. Махмудов, Р.Р. Хуррамов, Д.З. Исаков

Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз, ул. Чингиза Айтматова, 2Б, 100084, Ташкент, Узбекистан

Получена 25.10.2021

* Corresponding author; e-mail: k.kuchkarov@mail.ru, Phone: +99871-235-41-03, Fax: + 99871-235-42-91

Методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) получены высококристаллические пленки Sb_2Se_3 от отдельных источников элементов Sb и Se при температуре подложки 500°C . Исследовано влияние соотношения состава Sb/Se на морфологические и электрические свойства пленок Sb_2Se_3 . На основе представленных изображений сканирующего электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа выявлено, что все пленки имеют кристаллическую (орторомбическую) структуру, размеры кристаллитов составляют 2–3 мкм. Электропроводность пленок, измеренных методом Ван-Дер Пау, варьируется в пределах $4.3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^2 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ в зависимости от соотношения состава парциального давления элементов Sb/Se.

Ключевые слова: Sb_2Se_3 , Sb/Se, химическое молекулярно-пучковое осаждение, тонкие пленки, рентгенограмма, структура, электропроводность.

Highly crystalline Sb_2Se_3 films from a separate sources of Sb and Se elements at a substrate temperature of 500°C were obtained by chemical molecular beam deposition (CMBD) method. The effect of the Sb/Se composition ratio on the morphological and electrical properties of Sb_2Se_3 films has been studied. Based on the presented images of the scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis, it was revealed that all films have a crystalline (orthorhombic) structure and the crystallite size is 2–3 μm . The electrical conductivity of the films measured by the Van der Paw method varies in the range $4.3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^2 \text{ (Ohm}\cdot\text{cm)}^{-1}$ depending on the composition ratio of the partial pressure of the elements Sb/Se.

Keywords: Sb_2Se_3 , Sb/Se, chemical molecular beam deposition, thin films, X-ray diffraction pattern, structure, electrical conductivity..

DOI: <https://doi.org/10.52304/ujp.23i3.264>

I. Введение

В настоящее время солнечные элементы на основе поликристаллического и монокристаллического Si занимают лидирующие позиции на рынке фотоэлектрических систем, составив более 95%, в 2020 г., хотя, когда речь идет о малом весе, гибкости и создании интегрированных систем,

кристаллический Si (c-Si) несколько громоздок. Альтернативно, технологии тонкопленочных солнечных элементов позволяют использовать различные подложки, в том числе гибкие и легкие. В настоящее время основными технологиями тонкопленочных солнечных элементов являются

Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) [1], CdTe [2] и органически-неорганические гибридные перовскиты (например, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [3]. Все они достигли эффективности более 20% в лабораторных условиях [4]. В то время как CIGS и CdTe были индустриализированы и составляют около 7% от общей вырабатываемой фотоэлектрической энергии в 2020 г. [5], галогенные перовскиты все еще находятся в стадии разработки. Тем не менее, материалы CIGS и CdTe имеют фундаментальные ограничения, когда речь идет о массовом производстве. Из-за дефицита In технология CIGS ограничивается производственной мощностью ниже уровня 10^{12} Вт [6], тогда как CdTe содержит тяжелые металлы, что вызывает экологические проблемы. В качестве альтернативы появились новые материалы, не содержащие токсичных элементов.

В последнее десятилетие такие соединения, как $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_4$ (CZTSSe) [7], Sn(Se,S) [8], $\text{Cu}_2\text{Sn(Se,S)}_3$ [9], Cu_2O [10], CuSbS_2 [11], Cu_3N [12], FeS_2 [13], $\text{Cu}_2\text{BaSn(Se,S)}_4$ [14], $\text{Sb}_2(\text{Se,S})_3$ [15] были исследованы как поглотители для тонкопленочных солнечных элементов. Эти новые материалы привлекательны и имеют такие же свойства, как Cu(In,Ga)Se_2 , так как ширина их запрещенной зоны лежит в диапазоне 0.87–1.7 эВ. Эффективность солнечных элементов на их основе достигла 4–9% [16–20]. В настоящее время исследователи работают над увеличением эффективности таких солнечных элементов.

На сегодняшний день исследователи всего мира уделяют особое внимание применению халькогенидных бинарных соединений Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 и твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ на их основе (химическая формула Sb_2X_3) в качестве поглощающего слоя для солнечных элементов. Это обусловлено тем, что физические свойства (p -тип проводимости, запрещенная зона $E_g=1.1\text{--}1.8$ эВ, высокий коэффициент поглощения $\alpha \geq 10^5 \text{ см}^{-1}$, видимая область солнечного излучения, низкая температура плавления, для Sb_2Se_3 823 К, для Sb_2S_3 885 К, и высокое парциальное давление) этих материалов очень близки к свойствам Cu(In,Ga)(Se,S)_2 . Кроме того, элементы, входящие в эти материалы, имеют относительно низкую стоимость, стабильность при внешних воздействиях и нетоксичность. Это дает возможность изготовить экологически чистые и эффективные солнечные модули, а также открывает пути их широкого изготовления в промышленном масштабе.

Все указанные выше свойства делают пленки Sb_2X_3 конкурентоспособной заменой обычных поглотителей (CdTe/CIGSe/CZTSe) в тонкопленочных солнечных элементах. Однако, несмотря на упомянутые свойства, пленки на основе Sb_2X_3 недостаточно изучены. Последние представленные исследования констатируют их низкую эффективность по сравнению с материалами CdTe и CIGSe . Следовательно, необходимо сфокусировать исследования на изучении пленок на основе Sb_2X_3 , усилить исследования по повышению эффективности этих пленок.

Эффективность солнечного элемента на основе Sb_2Se_3 сильно зависит от физических свойств базового слоя. Сегодня для получения базового слоя в солнечных элементах применяются безвакуумные (electrodeposition [21], successive ionic-layer adsorption and reaction (SILAR) [22], chemical bath deposition [23], spin-coating [24], aerosol assisted chemical vapor deposition [25]), высоковакуумные и низковакуумные методы (thermal evaporation [26], vacuum evaporation [27], rapid thermal evaporation [28], vapor transport deposition [29], magnetron sputtering [30], close-spaced sublimation [31]). Однако электропроводимость пленок Sb_2Se_3 , полученных этими методами, чрезвычайно низкая $\sim 10^{-8}\text{--}10^{-6} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Увеличение электропроводимости базового слоя Sb_2Se_3 даст возможность повышения эффективности данного солнечного элемента.

Ранее авторами были исследованы морфологические, структурные и электрические свойства пленок Sb_2Se_3 , полученных методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) из порошков при атмосферном давлении газа. [32].

II. Описание объекта и методов исследования

В данной работе также изучены структурные, морфологические и электрические свойства пленок Sb_2Se_3 , полученных методом химически молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО), но от отдельных источников элементов Sb и Se при температуре подложки 500°C.

Получение пленок Sb_2Se_3 различного состава методом ХМПО подробно описано в работе [33]. В качестве исходного вещества были использованы материалы Sb и Se полупроводниковой чистоты (99.999%), которые испарялись в потоке водорода при атмосферном давлении. Температурный интервал испарения материалов Sb и Se для вы-

ращивания пленок находился в пределах 800°C – 900°C для Sb, 400°C – 500°C для Se. Поток газа носителя водорода составляет $\sim 20 \text{ см}^3/\text{мин}$. Длительность процесса осаждения находится в интервале от 30 до 60 мин (зависит от требуемой толщины пленок). Толщина осажденных пленок Sb_2Se_3 различного состава составляет 2–3 мкм. В качестве подложек использовали натриево-известковое стекло. Состав получаемых пленок Sb_2Se_3 изменяли, управляя соотношением парциальных давлений Sb и Se в паровой фазе в процессе роста.

Рентгеновские исследования образцов выполняли на рентгеновском дифрактометре «Panalytical Empyrean» с Cu трубкой ($K_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Измерения проводили при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 20° до 80° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.02 градуса и временем накопления сигнала в точке 5 с. Морфологические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-EVO MA 10, а составы пленок определяли с помощью энергодисперсионного элементного анализатора марки EDX (Oxford Instrument, – Aztec Energy Advanced X-act SDD).

Методом вакуумного напыления на свежеосажденные пленки наносили омические контакты для проведения электрических измерений. В качестве омического контакта к пленкам дырочной проводимости использовали серебро и серебряную пасту, а к пленкам электронной проводимости – индий или сплав индий-галлий. Тип проводимости образцов определяли по знаку термоЭДС. Толщину пленок (до 2–3 мкм) определяли методом прецизионного микровзвешивания на весах FA 120 4C (с точностью 0.1 мкг). После получения омических контактов были измерены темновые вольтамперные характеристики пленок. Анализ темновой ВАХ пленок Sb_2Se_3 показал, что все образцы имели омичность, т.е. выпрямления в интервале измеряемых напряжений ($U=0.01$ – 2 В) не обнаружено.

III. Описание и анализ результатов

На рис. 1 представлена рентгенограмма тонких пленок с различными соотношениями Sb/Se. Все тонкие пленки имеют заметные пики, хорошо согласующиеся со стандартной картой JCPDS (№ 15–0861) орторомбической фазы Sb_2Se_3 без каких либо обнаруживаемых примесей.

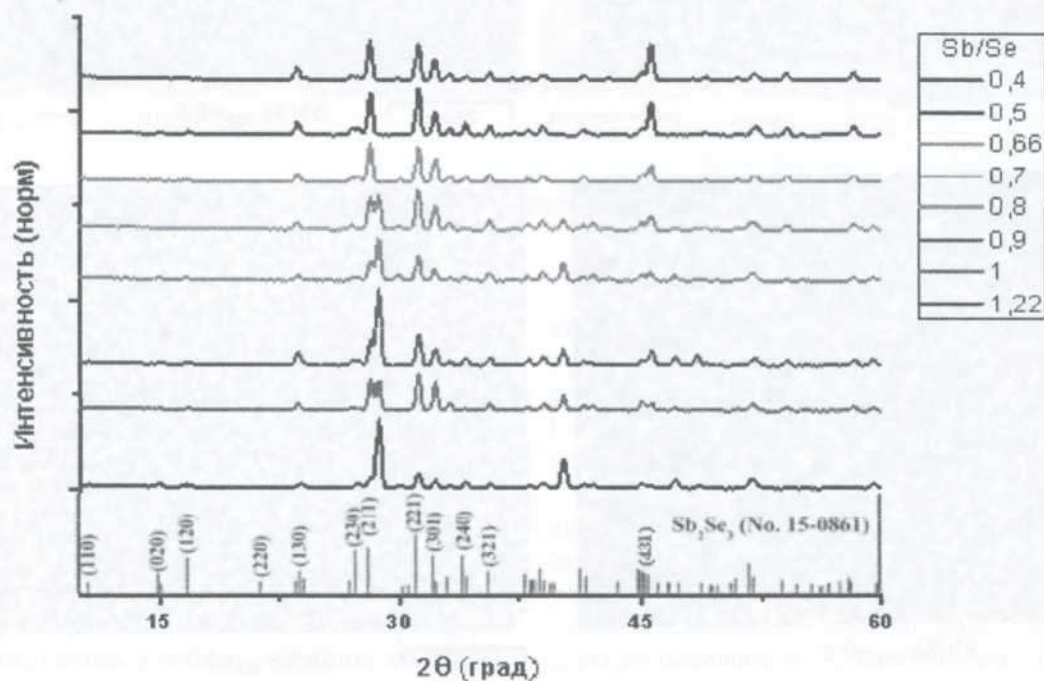
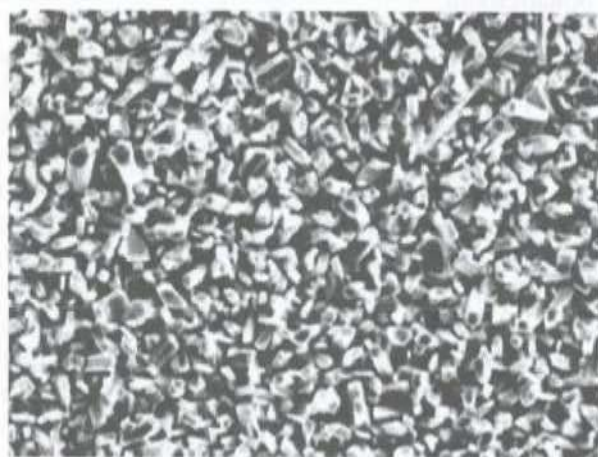


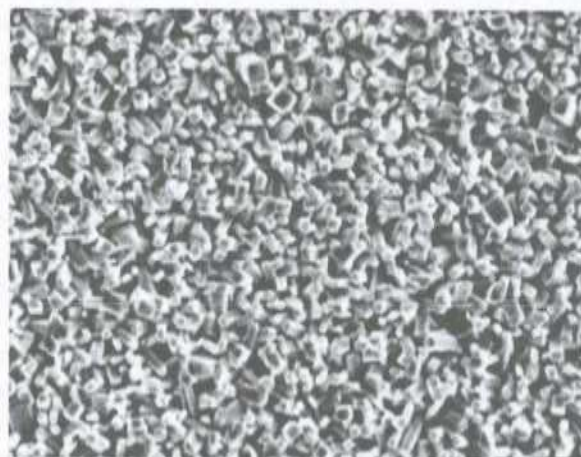
Рисунок 1. Типичная рентгенограмма пленки Sb_2Se_3 различного состава на стекле с подслоем молибдена.

Два основных дифракционных пика (211) и (221) демонстрируют резкие характеристики, указывающие на его высококристаллическую природу с преимущественной кристаллографической ориентацией вдоль (hk1). Sb_2Se_3 в основном состоит из лент $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ в виде одномерных цепочечных структур. Ленты $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ накладываются друг на друга в направлении [001] за счет прочных ковалентных связей Sb-Se. Однако в направлениях [100] и [010] ленты связаны силами Ван-дер-Ваальса [34-36]. Миграция носителей по лентам $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ происходит намного быстрее, чем между лентами [37, 38]. Поэтому для обеспечения эффективного переноса носителей особенно важно контролировать ориентацию роста тонких пленок Sb_2Se_3 .

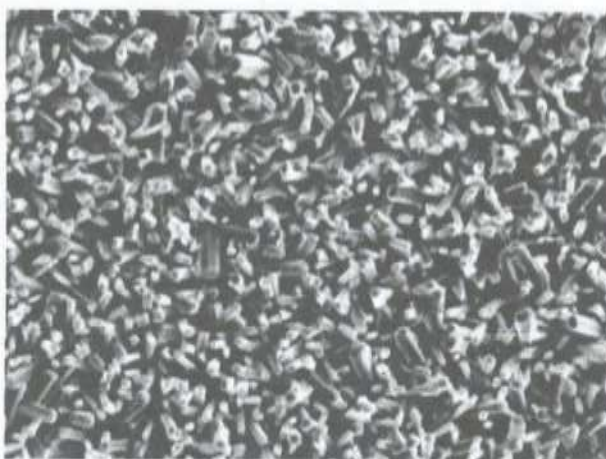
Тем не менее, когда ленты [211] и [221] ориентированы наверху подложки, носитель заряда может легко перемещаться вдоль лент, что уменьшает рекомбинацию фотогенерированных носителей. Очевидно, что в зерне с ориентацией [120] последовательное сопротивление намного выше, чем в зернах с ориентацией [211] и [221]. Следовательно, чтобы способствовать переносу носителей и улучшить характеристики солнечных элементов, эти ленты $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ должны расти перпендикулярно подложке, например, в направлении [211] или [221].



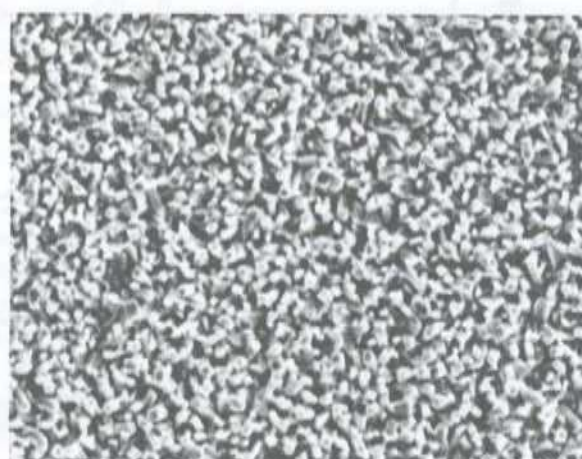
25μm Sb/Se пар = 0.4



25μm Sb/Se пар = 0.5



25μm Sb/Se пар = 0.6



25μm Sb/Se пар = 0.7

Рисунок 2. Снимки сканирующего электронного микроскопа для пленок Sb_2Se_3 различного состава при 500°C.

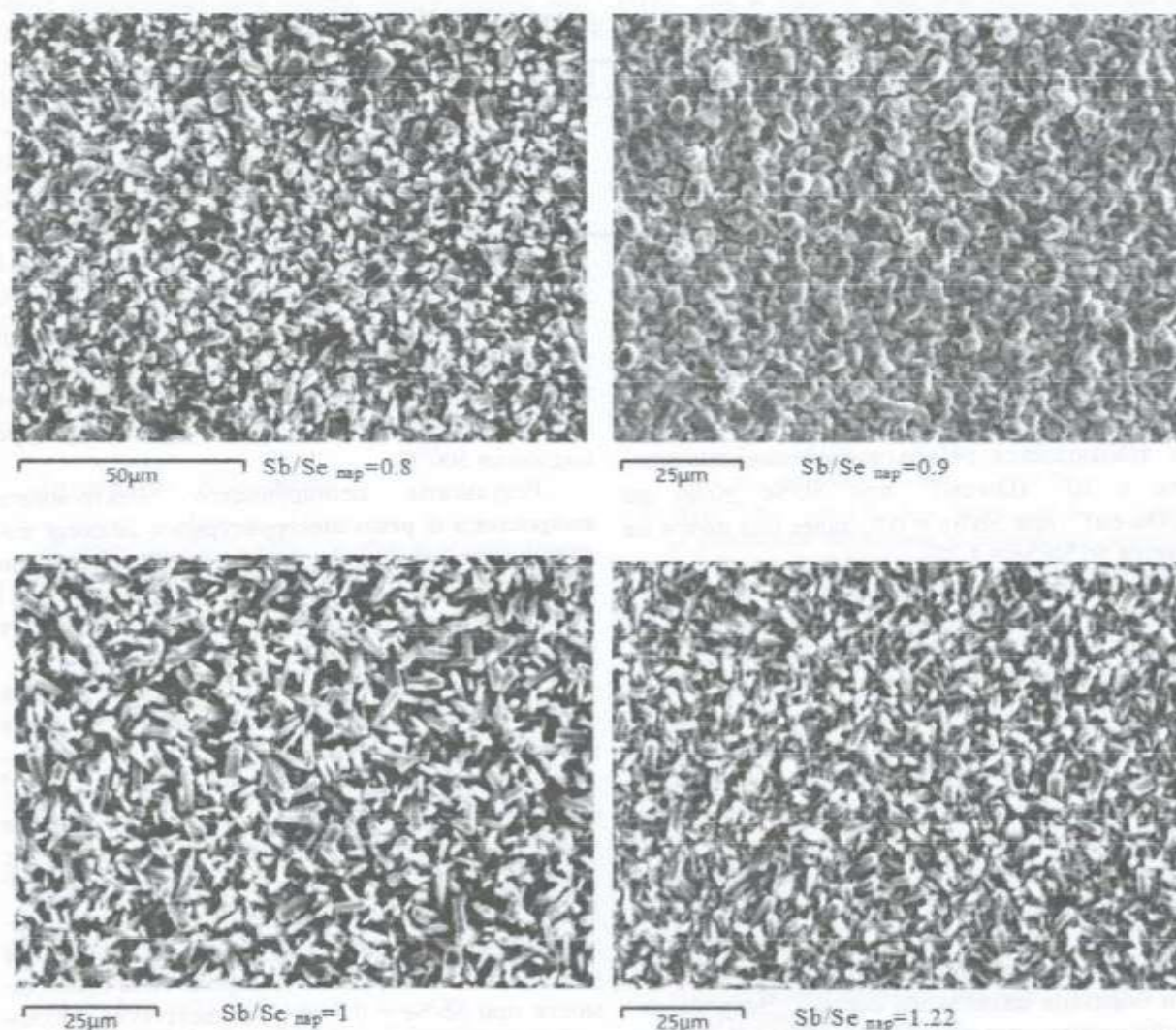


Рисунок 2 (продолжение). Снимки сканирующего электронного микроскопа для пленок Sb_2Se_3 различного состава при 500°C .

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что полученные пленки Sb_2Se_3 различного состава имеют поликристаллическую орторомбическую структуру с преимущественной ориентации (211) и (221). На рис. 2 показаны снимки СЭМ для всех образцов, осажденных по отдельности от источников элементов Sb и Se при температуре подложки 500°C . Микрокристаллы пленок Sb_2Se_3 равномерно распределены по поверхности подложки. Как видно из рисунка, размеры кристаллов для всех образцов составляет 2–3 мкм, и имеют длинную стержнеобразную форму. При изменении состава Sb/Se пленки в

интервале 0.4–0.9 наблюдается перпендикулярный рост кристаллов относительно подложки, дальнейшее изменение соотношения состава ($\text{Sb}/\text{Se}=1\text{--}1.2$) приводит к горизонтальному росту кристаллов.

Для изучения влияния соотношения парциального давления элементов Sb/Se на электрические свойства пленок Sb_2Se_3 были измерены удельные сопротивления методом Ван-дер-Пау, а также исследованы температурные зависимости электропроводности. Электрические параметры пленок Sb_2Se_3 (σ , $E_{\text{ак}}$ и тип проводимости) приведены в таблице.

Таблица. Электрические параметры пленок Sb/Se при различных соотношениях состава.

Sb/Se	0.5	0.7	0.8	0.9
Тип проводимости	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
Электропроводность (Ом·см) ⁻¹ при 300 К	4.38×10 ⁻⁵	7.1	36	2×10 ²
Энергия активации (мВ)	230; 140	~3	~3	~3

Как видно из таблицы, с увеличением соотношения парциального давления элементов Sb/Se в диапазонах 0.3–0.66 электропроводность ($\sim 10^{-5}$ (Ом·см)⁻¹) пленок Sb₂Se₃ почти не изменилась. Наблюдается резкое увеличение проводимости с 10^{-5} (Ом·см)⁻¹ при Sb/Se ≥ 0.66 до 10^2 (Ом·см)⁻¹ при Sb/Se = 0.9, далее она почти не меняется до Sb/Se = 1.22.

Более того, установлено изменение типа проводимости носителей заряда в зависимости от соотношения Sb/Se. Образцы имели *p*-тип проводимости в диапазоне составов $0.3 \leq \text{Sb/Se} \leq 0.7$, а при $0.8 \leq \text{Sb/Se} \leq 1.22$ *n*-тип. В то же время обнаружена инверсия типа проводимости при Sb/Se = 0.7, что соответствует стехиометрическому составу Sb₂Se₃.

Для объяснения изменения электропроводимости полученных образцов в зависимости от соотношения элементов Sb/Se были изучены температурные зависимости электропроводимости.

Из этих зависимостей найдены энергии активации образцов различного состава. Энергия активации пленки составляет около 230 мэВ для высокотемпературной области и 140 мэВ для низкотемпературной области. В то время как образцы, полученные при Sb/Se = 0.7; 0.8 и 0.9, имели вырожденный характер (уровень Ферми расположен на краю зоны проводимости) с энергией активации ~3 мэВ (см. таблицу).

Энергии активации $E_a = 230$ мэВ и 140 мэВ соответствуют «дефекту 2» и «дефекту 1» соответственно, описанных в работе [5]. Высказывается предположение, что в образцах с высоким содержанием селена преобладающими дефектами являются вакансии сурьмы V_{Sb} и антиструктурный дефект Se_{Sb}. Для образцов с высоким содержанием сурьмы преобладающими дефектами являются вакансии селена V_{Se} и межузельная сурьма Sb_i.

IV. Заключение

Получены высококачественные пленки Sb₂Se₃ различного состава химическим молекулярно-пучковым осаждением по отдельности от источников элементов Sb и Se при температуре подложки 500°C.

Результаты сканирующего электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа показали, что все пленки имеют орторомбическую структуру с преимущественной ориентацией (211) и (221), размеры кристаллитов пленок составляют 2–3 мкм.

Результаты измерения электрических свойств пленок показали, что с увеличением соотношения парциального давления элементов Sb/Se в диапазонах 0.3–0.66 электропроводность ($\sim 10^{-5}$ (Ом·см)⁻¹) пленок Sb₂Se₃ почти не изменилась и наблюдалось резкое увеличение проводимости с 10^{-5} (Ом·см)⁻¹ при Sb/Se ≥ 0.66 до 10^2 (Ом·см)⁻¹. Также образцы имели *p*-тип проводимости в диапазоне составов $0.3 \leq \text{Sb/Se} \leq 0.7$, а при $0.8 \leq \text{Sb/Se} \leq 1.22$ *n*-тип. Обнаружена инверсия типа проводимости при Sb/Se = 0.7, что соответствует стехиометрическому составу Sb₂Se₃.

Метаданные

Morphological, structural and electrical properties of Sb₂Se₃ films obtained by CMBD from a separate sources of Sb and Se elements for solar cells

T.M. Razykov, K.M. Kuchkarov, A.A. Mavlonov, B.A. Ergashev, M.A. Makhmudov, R.R. Khurramov, D.Z. Isakov.

Physical-Technical Institute of the Academy of Sciences of the RUz, Chingiz Aytmatov Street 2B, 100084, Tashkent, Uzbekistan

Highly crystalline Sb₂Se₃ films from a separate sources of Sb and Se elements at a substrate temperature of 500°C were obtained by chemical molecular beam deposition (CMBD) method. The effect of the

Sb/Se composition ratio on the morphological and electrical properties of Sb_2Se_3 films has been studied. Based on the presented images of the scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis, it was revealed that all films have a crystalline (orthorhombic) structure and the crystallite size is 2–3 μm . The electrical conductivity of the films measured by the Van der Paw method varies in the range $4.3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^2 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ depending on the composition ratio of the partial pressure of the elements Sb/Se .

Keywords: Sb_2Se_3 , Sb/Se , chemical molecular beam deposition, thin films, X-ray diffraction pattern, structure, electrical conductivity

Литература (References)

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, L. Lotter, et al. New world record efficiency for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress Photovoltaics: Research Applications* 19, 894–897 (2011).
- [2] J.M. Burst, J.N. Duenow, D.S. Albin, et al. CdTe solar cells with open-circuit voltage breaking the 1 V barrier. *Nature Energy* 1, 16015 (2016).
- [3] W.S. Yang, J.H. Noh, N.J. Jeon, et al. High performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science* 348, 1234–1237 (2015).
- [4] Green, et al. *Progress in Photovoltaics* 27, No. 1, 3–12 (2019).
- [5] <https://www.ise.fraunhofer.de/content/documents/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
- [6] A. Polizzotti, L.L. Repins, R. Noufi, et al. The state and future prospects of kesterite photovoltaics. *Energy Environmental Science* 11, 3171–3182 (2013).
- [7] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials* 4, 1–5 (2014).
- [8] T.M. Razykov, K.M. Kuchkarov, B.A. Ergashev, et al. Poluchenie i fizicheskie svoystva plenok SnSe dlya ispol'zovaniya v tonkoplennoknykh solnechnykh elementakh. *Geliotekhnika* No.2, 3–8 (2017).
- [9] Jakapan Chantana, Kanta Tai, Haruki Hayashi, et al. Investigation of carrier recombination of Na-doped Cu_2SnS_3 solar cell for its improved conversion efficiency of 5.1%. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 206, 1–8 (2020).
- [10] S.W. Lee, Y.S. Lee, J. Heo, et al. Improved Cu_2O -based solar cells using atomic layer deposition to control the Cu oxidation state at the p-n junction. *Advanced Energy Materials* 4, 1301916 (2014).
- [11] B. Yang, L. Wang, J. Han, et al. CuSbS_2 as a promising earth abundant photovoltaic absorber material: a combined theoretical and experimental study. *Chemistry of Materials* 26, 3135–3143 (2014).
- [12] N. Yamada, K. Maruya, Y. Yamaguchi, et al. p- to n-type conversion and nonmetal-metal transition of lithium-inserted Cu_3N films. *Chemistry of Materials* 27, 8076–8083 (2015).
- [13] L. Luo, W. Luan, B. Yuan, et al. High efficient and stable solid solar cell: based on FeS_2 nanocrystals and P3HT:PCBM. *Energy Procedia* 75, 2181–2186 (2015).
- [14] J. Ge, P. Koirala, C.R. Grice, et al. Oxygenated CdS buffer layers enabling high open-circuit voltages in earth abundant $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin-film solar cells. *Advanced Energy Materials* 7, 1601803 (2017).
- [15] T.M. Razykov, A.Kh. Shukurov, O.K. Atabayev, et al. Gas-transport deposition: Optimization of growth technique for Sb_2Se_3 thin film deposition. *Geliotekhnika* No.3, 7–11 (2017).
- [16] Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials* (2013). DOI: 10.1002/aenm.201301465.
- [17] Vasudeva Reddy, Minnam Reddy. Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27, No.6, 5491–5508 (2016).
- [18] Mingrui He, Jihun Kim, M.P. Suryawanshi, et al. Influence of sulfurization temperature on photovoltaic properties of Ge alloyed Cu_2SnS_3 (CTGS) thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 174, 94–101 (2018).
- [19] César Macías, Shadai Lugob, Angel Benítez, et al. Thin film solar cell based on CuSbS_2 absorber prepared by chemical bath deposition (CBD). *Materials Research Bulletin* 87, 161–166 (2017).
- [20] Z. Li, X. Liang, G. Li, et al. 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells. *Nature Communications* 10, No.1, 125–125 (2019).
- [21] Y.B. Kim, M. Jeong, et al. Crystal growth direction-controlled antimony selenide thin film absorbers produced using an electrochemical approach and intermediate thermal treatment. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 172, 11–17 (2017).
- [22] H. Pathan, C. Lokhande. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Bulletin of Materials Science* 27, No.2, 85–111 (2004).
- [23] A. Kulkarni, S. Arote, H. Pathan, et al. Sb_2Se_3 sensitized heterojunction solar cells. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 4, 1 (2015).
- [24] Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, et al. Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials* 4, 1301846 (2014).
- [25] M.D. Khan, M. Aamir, M. Sohail et al. Novel single source precursor for synthesis of Sb_2Se_3 nanorods and deposition of thin films by AACVD: Photo-electrochemical study for water reduction catalysis. *Solar Energy* 169, 526 (2018).
- [26] X. Liu, J. Chen, M. Luo, et al. Thermal evaporation and characterization of Sb_2Se_3 thin film for substrate $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ solar cells. *ACS Applied Materials Interfaces* 6, 10687 (2014).
- [27] F.I. Mustafa, S. Gupta, N. Goyal, et al. Effect of temperature on the optical parameter of amorphous Sb-Se thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 11, No.12 (2019).
- [28] L. Wang, D-B. Li, K. Li, Chen, et al. Stable 6%-efficient Sb_2Se_3 solar cells with a ZnO buffer layer. *Nature Energy* 2, No.4, 17046 (2017).

- [29] X. Liu, X. Xiao, Y. Yang, et al. Enhanced Sb_2Se_3 solar cell performance through theory-guided defect control. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **25**, No.10, 861–870 (2017).
- [30] G.X. Liang, X.H. Zhang, H.L. Ma, et al. Facile preparation and enhanced photoelectrical performance of Sb_2Se_3 nanorods by magnetron sputtering deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **160**, 257–262 (2017).
- [31] O.S. Hutter, L.J. Phillips, P.J. Yates, et al. CSS antimony selenide film morphology and high efficiency PV devices. In: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45-th IEEE PVSC, 28-th PVSEC & 34-th EU PVSEC). IEEE, pp. 0027–0031.
- [32] T.M. Razykov, A.Kh. Shukurov, K.M. Kuchkarov, et al. Morphological and structural characteristics of Sb_2Se_3 thin films fabricated by chemical molecular beam deposition. *Applied Solar Energy* **55**, 376–379 (2019).
- [33] T.M. Razykov. Chemical molecular beam deposition of II-VI binary and ternary compound films in gas flow. *Applied Surface Science* **48/49**, No.1, 89–92 (1991).
- [34] D. Wang, C. Song, X. Fu, X. Li. Growth of one-dimensional Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 crystals with straw-tied-like architectures. *Journal of Crystal Growth* **281**, 611–615 (2005).
- [35] V.L. Deringer, R.P. Stoffel, M. Wuttig, R. Dronskowski. Vibrational properties and bonding nature of Sb_2Se_3 and their implications for chalcogenide materials. *Chem. Sci.* **6**, 5255–5262 (2015).
- [36] Y. Zhou, Y. Li, J. Luo, D. Li, X. Liu, C. Chen, H. Song, J. Ma, D.-J. Xue, B. Yang, J. Tang. Buried homojunction in $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ thin film photovoltaics generated by interfacial diffusion. *Applied Physics Letters* **111**, 013901 (2017).
- [37] D.B. Li, X. Yin, C.R. Grice, L. Guan, Z. Song, C. Wang, C. Chen, K. Li, A.J. Cimaroli, R.A. Awni, D. Zhao, H. Song, W. Tang, Y. Yan, J. Tang. Stable and efficient $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ solar cells prepared by scalable close space sublimation. *Nano Energy* **49**, 346–353 (2018).
- [38] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D.J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E.H. Sargent, J. Tang. Thin-film Sb_2Se_3 photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. *Nature Photonics* **9**, 409–415 (2015).

Қуёш элементлари учун КМДО усулида Sb ва Se элементларининг алоҳида манбадан олинган Sb_2Se_3 юпка қатламларининг морфологик, структуравий ва электр хоссалари

Т.М. Разыков, К.М. Қўчкаров, А.А. Мавлонов, Б.А. Эргашев, М.А. Махмудов, Р.Р. Хуррамов, Д.З. Исоков.

Кимёвий молекулалар дасталаридан олиш (КМДО) усули билан таглик ҳароратининг 500°C да Sb ва Se элементларининг алоҳида манбаларидан юкори кристалли Sb_2Se_3 юпка қатламлари олинган. Sb/Se таркиби нисбатининг Sb_2Se_3 юпка қатламларининг морфологик ва электр хоссаларига таъсири ўрганилган. Сканерли электрон микроскоп ва рентген дифраксион таҳлилларининг тақдим этилган тасвирлари асосида барча юпка қатламлар кристалл (орторомбик) тузилишга эга эканлиги ва кристаллит ўлчами 2–3 микрон эканлиги аниқланган. Ван дер Пау усули билан ўлчанган юпка қатламларининг электр ўтказувчанлиги Sb/Se элементлари босимларининг нисбатига боғлиқ равишда $4.3 \times 10^{-5} - 1 \times 10^2$ (Ом см) $^{-1}$ оралиғида ўзгаради.

Калит сўзлар: Sb_2Se_3 , Sb/Se, кимёвий молекуляр дасталаридан олиш, юпка қатламлар, рентгенограмма, тузилиш, электр ўтказувчанлик.

Эмиссионные свойства Mo, Pd и Pd-Ba при имплантации ионов бария и кислорода

С.Б. Донаев¹, Б.Е. Умирзаков^{1,2}, Г.М. Ширинов¹, Б.Д. Донаев³

¹Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова, Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан

²Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан

³Каршинский инженерно-экономический институт, ул. Мустакилик, 225, 180100, Карши, Узбекистан

Получена 20.12.2021

* Corresponding author: e-mail sardor.donaev@gmail.com, Phone: +99893 575 42 22

Исследовано влияние ионного легирования на вторично-эмиссионные характеристики Mo, Pd и сплава Pd-Ba. Установлено, что в результате легирования ионами бария с низкой энергией в приповерхностном слое Pd образуется интерметаллическое соединение типа Pd-Ba. Образование химического соединения подложки с легирующей примесью способствует значительному (в 3 раза) росту коэффициента вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ). Обнаружено, что образцы Pd и Pd-Ba после легирования большой дозой ионов Ba⁺ обладают почти одинаковыми вторично-эмиссионными параметрами. Легирование Pd-Ba сначала ионами бария, затем ионами кислорода с энергией $E_0 \leq 1$ кэВ приводит к существенному увеличению коэффициента вторично-электронной эмиссии (ВЭЭ). В случае имплантации ионов Ba⁺ в Mo не наблюдается образования химической связи между атомами Ba и Mo. Поэтому эмиссионная эффективность в ионно-легированном слое увеличивается незначительно (~1.3 раза) и увеличение максимального значения коэффициента вторичной электронной эмиссии $\sigma_{\max}$ объясняется в основном уменьшением значения работы выхода φ .

Ключевые слова: работа выхода, коэффициент ВЭЭ, оже-спектр, ионное легирование, поликристаллы Mo и Pd, сплавы Pd-Ba.

The effect of ion doping on the secondary emission characteristics of Mo, Pd and Pd-Ba alloy has been investigated. It was found that as a result of doping with low-energy barium ions, an intermetallic compound of the Pd-Ba type is formed in the near-surface Pd layer. The formation of a chemical compound between the substrate and the dopant contributes to a significant (3 times) increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. It is found that the samples of Pd and Pd-Ba after doping with a large dose of Ba⁺ ions have almost the same secondary emission parameters. Doping of Pd-Ba first with barium ions, then with oxygen ions with the energies of $E_0 \leq 1$ keV leads to a significant increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. In the case of implantation of Ba⁺ ions in Mo, formation of a chemical bond between the Ba and Mo atoms was not observed. Therefore, the emission efficiency in the ion-doped layer increases insignificantly (~1.3 times) and the increase in the maximum value of the secondary electron emission coefficient $\sigma_{\max}$ is explained by a decrease in the work function φ .

Keywords: work function, SEE coefficient, Auger spectrum, ion doping, Mo and Pd polycrystals, Pd-Ba alloys.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i2.265>

I. Введение

Во многих электровакуумных СВЧ приборах (например, в импульсных магнетронах) в качестве холодных вторично-эмиссионных катодов широко используются двухкомпонентные металлические сплавы палладия или платины с барием [1, 2]. Эти образцы после термической активации в высоком вакууме обладают довольно высоким (~ 2.6) коэффициентом вторичной электронной эмиссии σ и низкой (~ 2.3 эВ) работой выхода $e\phi$. В последние годы особый интерес представляют сплавные катоды с наноразмерными слоями, и поэтому существенно увеличились требования к размерам, однородности состава и срока службы этих катодов [1-6].

Для получения катодов с высоким значением σ при низких температурах используются различные методы: активация в среде различных газов (N_2 , H_2 и NeH_2) [7, 8], легирование материалов ионами щелочных и щелочноземельных элементов [9-11]. Эффект увеличения σ будет значительно больше, если легирование проводить в атмосфере кислорода. Поэтому можно полагать, что для увеличения эмиссионной эффективности сплавных катодов необходимо получить на их поверхности нанослой оксида бария. Это можно осуществлять последовательной имплантацией ионов Ba^+ и O_2^+ в Pd или Pd-Ba [9].

Ранее нами были всесторонне изучены электронные и оптические свойства нанопленочных систем, созданных ионной имплантацией на поверхности полупроводников и диэлектрических пленок [12-15]. В данной работе впервые исследованы состав, толщина слоя, электронная структура и эмиссионные свойства Pd-Ba, имплантированных сначала ионами Ba^+ с $E_0 \approx 1$ кэВ и затем ионами O_2^+ с $E_0 = 1$ кэВ при дозах насыщения.

II. Методика исследования

Эксперимент проводили в трехкамерной высоковакуумной установке с давлением остаточного газа $p \leq 10^{-6}$ Па. Измерения вторично-эмиссионных характеристик выполнены в четырехсекционном квазисферическом анализаторе, расположенном в первой камере установки. Во второй камере проводили термическую обработку и легирование мишеней ионами Ba^+ . Энергию E_0 ионов Ba^+ варьировали в диапазоне 0.5–5 кэВ,

дозу D в диапазоне примерно 10^{14} – 10^{17} ион·см $^{-2}$. Легирование образцов ионами кислорода осуществляли в третьей камере. Ионы кислорода образуются при столкновении атомов кислорода с быстрыми электронами. Бомбардировку ионами кислорода с энергиями $E_0 = 0.5$ –5 кэВ проводили перпендикулярно к поверхности образца. Плотность тока ионов O_2^+ при $D \approx 10^{13}$ ион·см $^{-2}$ составляла $(1-3) \times 10^6$ А·см $^{-2}$. Энергетические зависимости коэффициентов ВЭЭ, электронные ожеспектры (ЭОС), спектры характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) и спектры упруго-отраженных медленных электронов (УОМЭ) записывали с погрешностью не более 1%. Работу выхода определяли по методу задержки первичного пучка электронов на мишень. Перед ионной имплантацией поликристаллические образцы Mo и Pd очищали длительным прогревом до температуры 2200 и 1200 К соответственно, а сплав Pd-Ba активировали прогревом при $T = 1100$ –1300 К в течение 5–6 ч.

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основные вторично-эмиссионные характеристики образцов Mo и Pd, легированных ионами щелочных и щелочноземельных элементов, приведены в работах [9]. Показано, что после легирования σ увеличивается во всей исследованной области значений энергии первичных электронов E_p (от 1 до 1500 эВ), значение работы выхода $e\phi$ уменьшается, а значение первой критической энергии E_p^1 смещается в сторону меньших энергий. При этом увеличение σ в случае Pd оказалось значительно большим, чем в случае Mo. Было отмечено большее изменение параметров ВЭЭ, чем при легировании Mo.

Таблица. Значения $e\phi$ и $\sigma_{\max}$ для Mo и Pd, покрытых атомами Ba толщиной $\theta=1$ монослой и имплантированных ионами Ba^+ с $E_0=0.5$ кэВ при $D=6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$

Параметр	Образец					
	Mo	Mo-Ba	Ba→Mo	Pd	Pd-Ba	Ba→Pd
$e\phi$	4.3	2.2	2.3	5.1	2.1	2.2
$\sigma_{\max}$	1.4	1.95	3.2	1.75	2.65	5

В таблице приведены вторично-эмиссионные характеристики образцов Mo и Pd с пленкой бария толщиной $\theta = 1$ монослой и легированных ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5$ кэВ при дозе $D \geq 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Видно, что после ионной имплантации в случае Pd σ_{max} увеличивается почти в 3 раза, а в случае Mo в аналогичных условиях легирования σ_{max} увеличивается примерно в 2.3 раза. Причину различия, по-видимому, можно объяснить характером связи внедренной смеси с атомами подложки: при имплантации ионов Ba в Pd образуются интерметаллические соединения типа Pd_mBa , а при имплантации Ba в Mo химическое соединение Mo с барием при комнатной температуре не образуется [9]. Наличие такой связи нами обнаружено и при имплантации ионов Ba^+ в Pd. Расчет концентрационных соотношений атомов примеси и подложки, а также результаты ЭОС

показывают, что при высоких дозах (не менее $6 \times 10^{16} \text{ ион} \cdot \text{см}^{-2}$) в поверхностных слоях преимущественно образуются интерметаллиды Pd_2Ba и $PdBa$.

Известно [9], что увеличение σ при легировании материалов ионами активных металлов обусловлено уменьшением работы выхода поверхности и изменением физико-химического состояния эмитирующей области. Из сказанного следует, что образование интерметаллического соединения палладия с барием способствует более значительному увеличению вторично-эмиссионной эффективности приповерхностных слоев мишени.

На рис. 1 приведены энергетические зависимости коэффициента упругого отражения электронов R для чистого и легированного ионами бария молибдена.

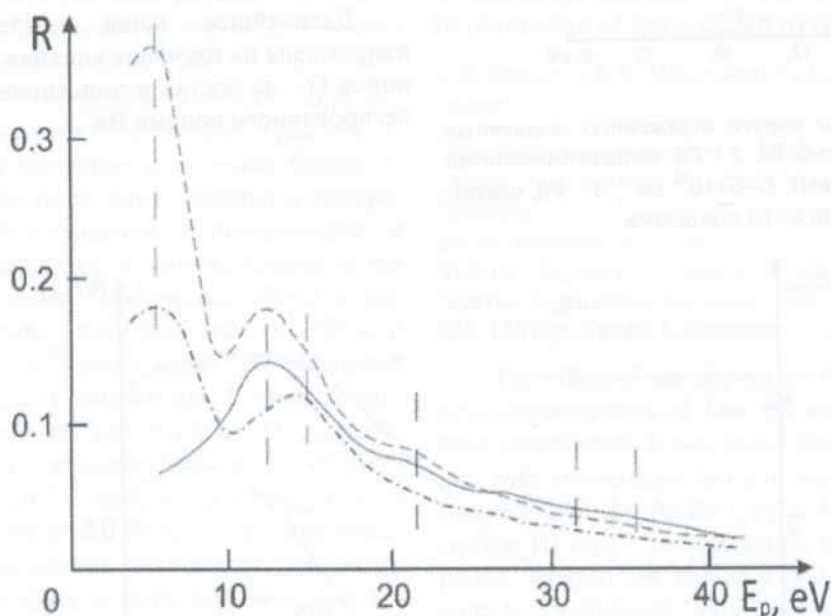


Рисунок 1. Зависимость $R(E_p)$ для чистого поликристаллического Mo (сплошная кривая) и Mo, легированного ионами Ba^+ с $E_0 = 0.5$ кэВ при $D = 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (штриховая кривая), а также для Mo, покрытого толстой пленкой бария (штрих-пунктирная кривая).

Для сравнения там же приведены зависимости $R(E_p)$ для Mo, покрытого толстой ($\theta \approx 10$ монослоев) пленкой бария. Энергия первичных электронов E_p отсчитана относительно уровня Ферми

мишени. Видно, что тонкая структура спектра молибдена, легированного ионами бария, состоит из суперпозиции зависимости $R(E_p)$ для чистого Mo (сплошная кривая) и бария (пунктирная).

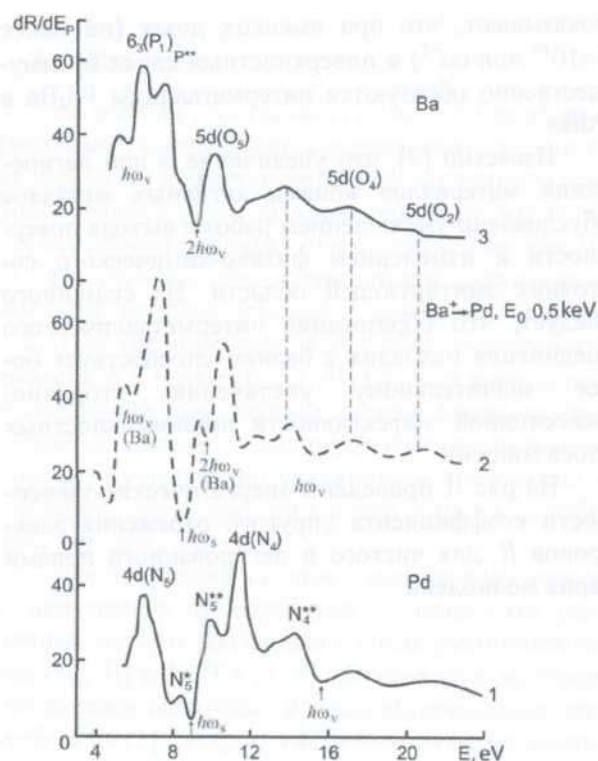


Рисунок 2. Спектры упруго отраженных медленных электронов: 1 – чистый Pd, 2 – Pd, имплантированный ионами Ba с $E_0=0.5$ кэВ, $D=6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 3 – Pd, покрытый барьером толщиной $\theta=10$ монослоев.

На рис. 2 приведены зависимости dR/dE_p от E_p для чистого Pd и Pd, легированного ионами Ba^+ с $E_0=0.5$ кэВ, а также для пленки Ba толщиной 10 монослоев, нанесенной путем напыления на поверхность Pd. Видно, что положения максимумов и минимумов на кривой $-dR/dE_p(E_p)$ для ионно-легированного образца отличаются от таковых для Pd и Ba. Эти отличия наиболее заметны в той области энергии первичных электронов, где межзонные переходы в основном осуществляются с участием валентных электронов (значения энергии первичных электронов отсчитанная относительно уровня Ферми $E_{PF} \leq 10-12$ эВ). По-видимому, образование соединения Pd-Ba сопровождается увеличением эффективной концентрации валентных электронов, так что происходит некоторый (1–1.5 эВ) рост энергии плазменных колебаний Pd.

Дальнейшее наши исследования были направлены на изучение влияния имплантации ионов O_2^+ на состав и эмиссионные свойства Pd, легированного ионами Ba^+ .

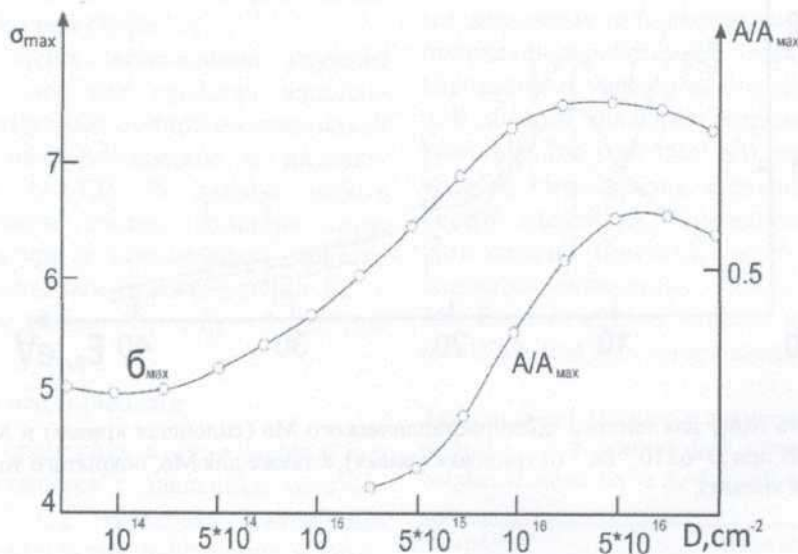


Рисунок 3. Зависимости σ_{max} и A/A_{max} от дозы ионов O_2^+ с $E_0=0.5$ кэВ для Pd, предварительно легированного ионами Ba^+ с $E_0=0.5$ кэВ при $D=6 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 3 приведены зависимости σ_{max} и относительной амплитуды A/A_{max} пика в оже-

спектре оксида бария с энергией примерно 73 эВ от дозы для предварительно легированного ионами Ba^+ ($E_0=0.5$ кэВ, $D=6 \times 10^{16}$ см $^{-2}$) сплава Pd-Ba при имплантации ионов O_2^+ . За A_{max} принималась амплитуда пика пленки окиси бария толщиной в 20 монослоев, нанесенной на поверхность Pd-Ba.

Видно, что σ_{max} начинает увеличиваться с дозы $D \approx 5 \times 10^{14}$ см $^{-2}$, а пик в оже-спектре, характерный для окиси бария, появляется только при $D = 5 \times 10^{15}$ см $^{-2}$. Это связано с тем, что в начале процесса бомбардировки максимум распределения кислорода находится на глубине, примерно равной длине проецированного пробега R_p ионов O_2^+ . Предварительные расчеты, выполненные по теории Линдхарда-Шарфа-Шютта, показали, что значение R_p в данном случае лежит в пределах 2–2.5 нм, что близко к значению зоны выхода истинно вторичных электронов для металлов [14]. Этим и объясняется увеличение σ_{max} , начиная с относительно низких доз легирования.

Что касается оже-электронов, то их глубина выхода в области энергий 50–100 эВ составляет всего лишь 0.5–1 нм. Вследствие этого при небольших дозах ионов O_2^+ в оже-спектрах отсутствуют пики, характерные для окиси бария. С увеличением дозы облучения максимум распределения примеси смещается к поверхности, и концентрация кислорода, а соответственно и вероятность образования соединения Ba-O в поверхностных слоях, увеличиваются. В области $D = 5 \times 10^{15} - 10^{16}$ см $^{-2}$ происходит интенсивный рост значений σ_{max} и амплитуды A пика в оже-спектре; с дальнейшим увеличением D скорость роста σ_{max} и A замедляется, и в области $D \approx (5-8) \times 10^{16}$ см $^{-2}$ зависимости $\sigma_{max}(D)$ и $A(D)$ имеют максимум. При этом оценочная толщина окисной пленки составляет 5–6 монослоев. Таким образом, можно полагать, что существенный рост σ при имплантации ионов O_2^+ в образцы, легированные барием, в основном обусловлен образованием нескольких слоев соединений типа Ba-O или Pd-Ba-O.

IV. Заключение

Методом спектроскопии УОМЭ получены достоверные сведения об энергиях межзонных переходов и плазменных колебаниях Mo, Pd, Ba и нанопленки Pd-Ba. Показано, что образование химической связи между атомами Ba и Pd

приводит заметному увеличению концентрации валентных электронов в ионно-легированном слое, следовательно, эмиссионная эффективность в этих слоях увеличивается до 3 раз относительно чистого Pd. В случае имплантации ионов Ba^+ в Mo не наблюдается образования химической связи между атомами Ba и Mo. Поэтому эмиссионная эффективность в ионно-легированном слое увеличивается незначительно (~1.3 раза) и увеличение σ_{max} объясняется в основном уменьшением $e\phi$.

В процессе последовательной имплантации ионов Ba^+ и O_2^+ с $E_0 \approx 0.5-1$ кэВ на поверхности Pd (а также сплава Pd-Ba) формируется тонкий слой ($\theta=5-6$ монослоев) оксидов BaO и Pd-Ba-O, следовательно, значение σ_{max} увеличивается до 7–7.5.

Метаданные

Emission properties of Mo, Pd and Pd-Ba at implantation of barium and oxygen ions

S.B. Donaev¹, B.E. Umirzakov^{1,2}, G.M. Shirinov¹, B.D. Donaev³

¹Tashkent State Technical University named by Islam Karimov, University str., 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan

²Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

³Karshi Engineering-Economy Institute, Mustakillik str., 225, 180100, Karshi, Uzbekistan

The effect of ion doping on the secondary emission characteristics of Mo, Pd and Pd-Ba alloy has been investigated. It was found that as a result of doping with low-energy barium ions, an intermetallic compound of the Pd-Ba type is formed in the near-surface Pd layer. The formation of a chemical compound between the substrate and the dopant contributes to a significant (3 times) increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. It is found that the samples of Pd and Pd-Ba after doping with a large dose of Ba^+ ions have almost the same secondary emission parameters. Doping of Pd-Ba first with barium ions, then with oxygen ions with the energies of $E_0 \leq 1$ keV leads to a significant increase in the secondary electron emission (SEE) coefficient. In the case of implantation of Ba^+ ions in Mo, formation of a chemical bond between the Ba and Mo atoms was not observed. Therefore, the emission efficiency in the ion-doped layer increases insignificantly (~1.3 times)

and the increase in the maximum value of the secondary electron emission coefficient $\sigma_{\max}$ is explained by a decrease in the work function φ .

Keywords: work function, SEE coefficient, Auger spectrum, ion doping, Mo and Pd polycrystals, Pd-Ba alloys.

Литература (References)

- [1] I.P. Li, N.E. Ledenstova, V.S. Polyakov, A.D. Silayev. *Naukoyemkiye Tekhnologii* **15**, No.11, 32 (2014).
- [2] B.CH. Dyubua, O.K. Kultashev. *Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, SVCH-Tekhnika* **497**, No.4, 3 (2008).
- [3] B.CH. Dyubua, A.N. Korolyev. *Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, SVCH-tehnika* **508**, No.5 (2011).
- [4] V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov, S.O. Moskalyenko, A.A. Bush, Yu.Yu. Lebedinskiy. *Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki* **89**, No.5, 771 (2019).
- [5] V.I. Kapustin, I.P. Li, S.O. Moskalyenko, A.V. Shumanov. *Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki* **90**, 2, 330 (2020).
- [6] V.I. Kapustin, I.P. Li, A.V. Shumanov. *Jurnal Tekhnicheskoy Fiziki* **88**, No.3, 472 (2018).
- [7] B.CH. Dyubua, A.Ya. Sitnik. *Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, Elektronika* No.6, 68 (1976).
- [8] A.M. Belkin. *Elektronika* No.5, 288 (1975).
- [9] M.T. Normurodov, G.I. Syergyeyev, X.D. Djuraqulov, B.Ye. Umirzakov. *Elektronnaya Tekhnika. Ser.1, Elektronika* No.1, 49 (1985).
- [10] S.B. Donaev, J.A. Normuminov, A.M. Rakhimov, D. Muminova, L.H. Nishonova. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **614**, Issue 1, 012045 (2020).
- [11] S.B. Donaev, B.E. Umirzakov, N.M. Mustafaeva. *Tekhnical Physics* **64**, Issue 10, 1541 (2019).
- [12] B.E. Umirzakov, D.A. Tashmukhamedova, E.U. Boltaev, A.A. Dzhurakhalov. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **101**, Issue 1-3, 124 (2003).
- [13] B.E. Umirzakov, T.S. Pugacheva, A.T. Tashatov, D.A. Tashmukhamedova. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **166**, 572 (2000).
- [14] B.E. Umirzakov, S.B. Donaev. *Journal of Surface Investigation* **11**, Issue 4, 746 (2017).
- [15] B.E. Umirzakov, S.B. Donaev, N.M. Mustafaeva. *Tekhnical Physics* **64**, Issue 10, 1506 (2019).

Барий ва кислород ионларини имплантация қилишда Мо, Pd ва Pd-Ba нинг эмиссион хусусиятлари

С.Б. Донаев¹, Б.Е. Умирзаков^{1,2}, Г.М. Ширинов¹, Б.Д. Донаев³

¹Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети, Университет кўчаси, 2, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

²Убай Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дурмон йўли кўчаси, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

³Қарши муҳандислик-иқтисодиёт институти, Мустақиллик кўчаси, 225, 180100, Қарши, Ўзбекистон

Ион легирлашнинг Мо, Pd ва Pd-Ba қотишмалари иккиламчи эмиссия хусусиятларига таъсири ўрганилди. Аниқланишича, кам энергияли барий ионлари билан легирлаш натижасида Pd сирт қатламида Pd-Ba типидagi интерметаллик бирикма ҳосил бўлади. Субстрат ва допант ўртасида кимёвий бирикма ҳосил бўлиши иккиламчи электрон эмиссия (ИЭЭ) коэффицентининг сезиларли (3 барабаргача) ошишига олиб келади. Pd ва Pd-Ba намуналари катта дозада Ва⁺ ионлари билан легирланганидан кейин деярли бир хил иккиламчи эмиссия параметрларига эга эканлиги аниқланди. Pd-Ba ни аввал барий ионлари билан, сўнгра энергияси $E_0 \leq 1$ кэВ бўлган кислород ионлари билан легирланганда иккиламчи электрон эмиссия коэффицентининг сезиларли даражада ошишига олиб келади. Мо га Ва⁺ ионлари билан имплантация қилинганда Ва ва Мо атомлари орасида кимёвий боғланишнинг ҳосил бўлиши кузатилмади. Шунинг учун ион легирланган қатламда эмиссия самарадорлиги сезилмас даражада ошади (~1.3 марта) ва иккиламчи электрон эмиссия коэффиценти максимал қийматининг $\sigma_{\max}$ ошиши асосан чиқиш ишининг φ пасайиши билан изоҳланади.

Калит сўзлар: чиқиш иши, ИЭЭ коэффиценти, оже-спектр, ион легирлаш, Мо ва Pd поликристаллари, Pd-Ba қотишмаси.

Studies of the internal structure of electrical devices and the archaeological heritage by the method of neutron radiography and tomography

M.Yu. Tashmetov¹, B.S. Yuldashev¹, S.M. Adizov^{*1,2}, N.B. Ismatov¹

¹Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of Uzbekistan, Mirzo Ulugbek district, Ulugbek township, Khorasan 1, 100214, Tashkent, Uzbekistan

²Tashkent Branch of the National Research Nuclear University, Moscow Engineering Physics Institute, Mirzo Ulugbek district, Ulugbek township, Khorasan 1, 100214, Tashkent, Uzbekistan

Received 13.10.2021

* Corresponding author; e-mail: sardoradizov447@gmail.com, Phone: +998950330447

В работе представлены результаты исследования серии объектов электрических устройств и археологического наследия методом нейтронной радиографии и томографии (диод ВЛ-10, свеча зажигания, колокол, древнее кольцо, камень). Показано, что метод нейтронной радиографии и томографии достоверно работает на образцах, изготовленных из различных материалов. Нейтронно-радиографические и томографические исследования диода ВЛ-10 дали представление о внутренней структуре диода. Эксперименты со свечой зажигания позволили выявить причины его неисправности. По томографическим результатам колокола, кольца и камня выявлены неоднородные участки во внутреннем объеме этих объектов. Полученные результаты являются основой для дальнейших исследований в области археологического наследия и технических устройств особого назначения.

Ключевые слова: нейтрон, томография, радиография, исследовательский ядерный реактор, поток тепловых и эпитепловых нейтронов, сцинтиллятор, устройство с зарядовой связью (ПЗС), рассеяние, поглощение, сечение, изображение.

The paper presents the results of the study of a series of objects of electrical devices and archaeological heritage by the method of neutron radiography and tomography (VL-10 diode, spark plug, bell, ancient ring, stone). It is shown that the method of neutron radiography and tomography reliably works on samples made of various materials. Neutron radiographic and tomographic studies of the VL-10 diode gave an idea of the internal structure of the diode. Experiments with spark plugs have revealed the causes of its faulty function. According to the tomographic results of the bell, ring and stone, the heterogeneous areas in the internal volume of these objects were revealed. The results obtained are the basis for further research in the field of archaeological heritage and technical devices for special purposes.

Keywords: neutron, tomography, radiography, research nuclear reactor, thermal and epithermal neutron flux, scintillator, charge coupled device (CCD), scattering, absorption, cross section, image.

DOI: <https://doi.org/10.52364/v23i3.266>

I. Introduction

During operation, the technical condition of the equipment, its elements deteriorate due to the formation of various defects and destruction of their struc-

ture. Non-destructive analysis allows you to detect defects and damage formed during the operation of the equipment. There are various methods of non-destructive analysis: ultrasonic radiography, flaw de-

tection, magnetic particle flaw detection, eddy current method, neutron radiography and tomography [1].

Neutron radiography and tomography makes it possible to obtain complete information about the internal structure of an object with a high resolution from deep layers of the object under study due to the electrical neutrality of the particle [2].

It is known that the neutron flux passing through a substance is weakened as a result of absorption or scattering of neutrons on the atomic nuclei of the medium, and their intensity decreases along straight paths. The attenuation of the neutron flux intensity by the sample is described according to the Beer-Lambert law [2].

In neutron radiography and tomography, thermal and epithermal neutrons are mainly used, the main role here is played by the absorption and scattering of neutrons. Cold neutrons obtained after neutron moderation with liquid deuterium are also used in neutron radiography and tomography [3].

Taking into account the advantage of the non-destructive research method, in recent years a large number of experiments in biology [4-7], geophysics [8-10], engineering [11-13], paleontology [14-17], archeology [18-22], etc. In [23, 24], the possibilities of neutron radiography and tomography for visualizing the presence of organic substances inside metals are presented. The results of studying the internal macrostructure of a garnet crystal in a matrix of mica, mollusk shells, as well as visualization of a turbine blade model are presented in [25, 26]. In [27], the presence of fillings of the internal volumes of a gold vessel and an encolpion cross made of copper-based alloys was established.

Archaeological finds, pieces of glass from around the 1st-2nd century AD and polychromatic marble [28] were investigated using a neutron tomography facility, areas with high neutron absorption were discovered, and voids and defects in glass material were quantitatively analyzed [28].

The method of neutron radiography and tomography is especially important in the study of cultural heritage. Due to the need to study the internal structure, identify the presence of internal defects and, in many cases, find out the original figure, which may be hidden due to the presence of rust, fossils of substances adhered to them (after their manufacture), formed over time.

Another important possibility of the method is to study the internal structure, the presence of internal defects in electrical installations, parts of electronic

equipment made of various materials to identify the causes of their failure and optimize their production technology.

Thus, the purpose of this work is to study the internal structure, integrity and presence of defects in archaeological objects found in Uzbekistan and electrical devices at the neutron radiography and tomography installation of the INP AS RUz.

II. Objects of study and experimental technique

The objects of research are electrical devices and archaeological finds. The VL-10 diode and car spark plugs were chosen as electrical devices to visualize their internal structure and analyze the cause of their malfunction. The internal structure, homogeneity of the following archaeological sites: bell, ceramic stone and ancient ring will be investigated. The origin of the archaeological finds probably dates back to the ancient period, when the first urban planning activity began in Bukhara. To date, in the Varakhsh massif of the oasis, as a result of archaeological research, many archaeological excavations have been discovered. Among them there are more than 100 metal artifacts of copper, bronze, silver and lead dating back to the XI-XII centuries [29-31].

The studies were carried out on a neutron radiography and tomography unit installed on the fifth horizontal channel of the WWR-SM reactor of the INP AN RUz with a neutron flux of $\sim 9 \times 10^6$ neutrons/cm²s and a resolution of ~ 280 μ m ($L/d \sim 600$) [32]. In neutron tomography, a controlled goniometer rotates the sample 180 degrees during an experiment [32].

The 6LiF/Zn(Cd)S:Ag screen is used as a scintillation detector to convert neutrons passing through the sample into visible light with a wavelength of 380 nm to 760 nm. The highly reflective light emitted by the scintillator using mirrors 200×280×3 mm is directed into a ProLine PL09000 CCD camera [32]. The rotation step was 0.45°, the total number of measured projections was 401. The exposure time for each position of the object was 3 s, and the final measurements lasted 34 min.

The obtained experimental data were processed with special software. Neutron radiographic images were corrected for the background noise of the detector system, the contrast of all images was corrected, normalized to the intensity of the incident neutron beam, and the required area of radiographic images was "cut out" using the ImageJ software package [33]. After processing the radiographic images with the

ImageJ program, the resulting cropped radiographic images were processed with the SYRMEP Tomo Project (STP) software [34] to create a 3D tomographic image from individual angular neutron projections using mathematical operations. SYRMEP Tomo Project (STP) is designed with a clear distinction between a graphical user interface and basic functionality. Depending on the experimental conditions, various methods are proposed for reconstructing a three-dimensional image of the object under study [35-38]. For visual viewing, analysis and processing of the obtained three-dimensional data, the Avizo™ software package is used [39].

III. Experimental results and their discussion

As a result of neutron-radiographic and tomographic studies of the VL-10 diode, it was found that the characteristics of the neutron radiography and to-

mography unit of the INP of the Academy of Sciences of Uzbekistan make it possible to visualize its internal structure. From the radiographic and tomographic data obtained below (Fig. 1), it can be concluded that a diode consisting of an external flexible terminal (1), a glass insulator (2), an internal flexible terminal (3), a housing (4), crystalline semiconductor silicon (5), bases (6) and pins (7) for fastening to the radiator were visualized with good contrast, no damage was found. It can be seen from the tomographic images (Fig. 1) that each element of the diode gives a separate contrast, and the connecting solders also have a "kind" of contrast. From the radiographic sections in Fig. 1 it can be seen that the semiconductor crystal attached to the diode anode has a more "hazy" contrast compared to other elements and the diode body.

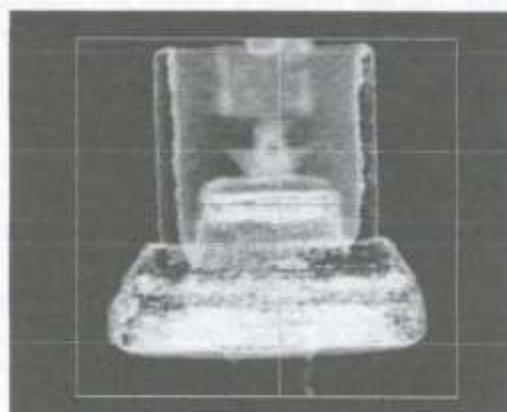
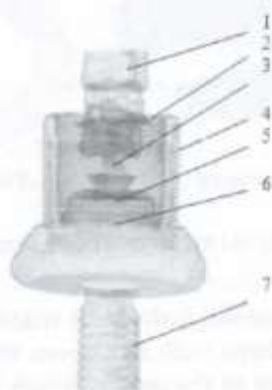


Figure 1. Tomographic view and radiographic section of the diode. 1 - external flexible lead, 2 - glass insulator, 3 - internal flexible lead, 4 - case, 5 - semiconductor silicon crystal, 6 - base, 7 - stud for fastening to the heatsink.

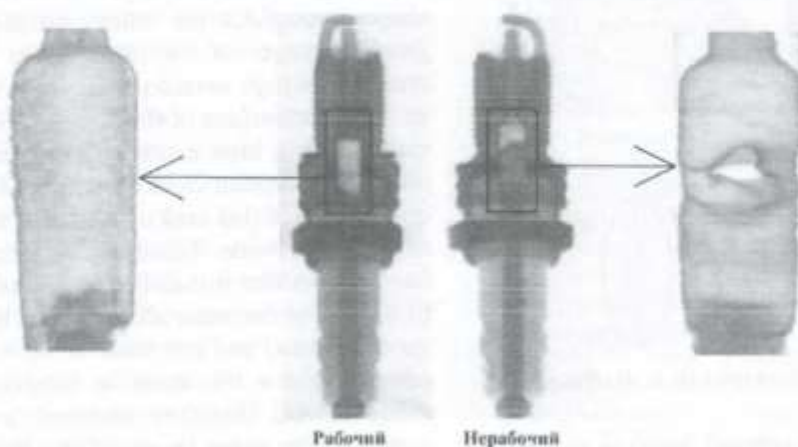


Figure 2. A visual comparison of the internal structure of a working and non-working spark plug. The arrows indicate the conductive section in the center rod of the spark plug.

On the installation of neutron radiography and tomography, a three-dimensional image of the internal structure of a BRISK L15YCY automotive spark plug was obtained. Experiments were carried out first with a working spark plug, and then with a non-working spark plug of the same brand. As a result of processing, visual 3D images were obtained (Fig. 2). Based on the results obtained, it was found that the conductive sealant connecting the upper and lower rods melted in an idle spark plug at "strong" heating. The length of the molten portion of the conductive sealant is approximately 3.7 mm. Based on the results obtained, it can be concluded that in an inoperative spark plug, the malfunction is most likely due to strong heating of the conductive material.

The archaeological site of the bell is mainly composed of a copper compound. The bell has the shape of a truncated cone with an elliptical base (Fig. 3 (a)). The bell surface is uneven and dark red. As a result of processing the experimental data, it turned out that the bell has an uneven thickness throughout its volume. The tomographic images show (Fig. 3) that on the lateral surfaces of the bell there are thinned areas up to 2.55 cm high (Fig. 3b), 1.53 cm (Fig. 3c), 3.88 cm (Fig. 3d) and width up to 3.01 cm (Fig. 3b), 1.24 cm (Fig. 3c), 0.89 cm (Fig. 3d). This thinning of the side surface of the bell can be caused by corrosion from oxidation of the copper compound in the bell material. Corrosion of metals is a normal process, since archaeological finds are mainly found in humid places underground, in the ground.

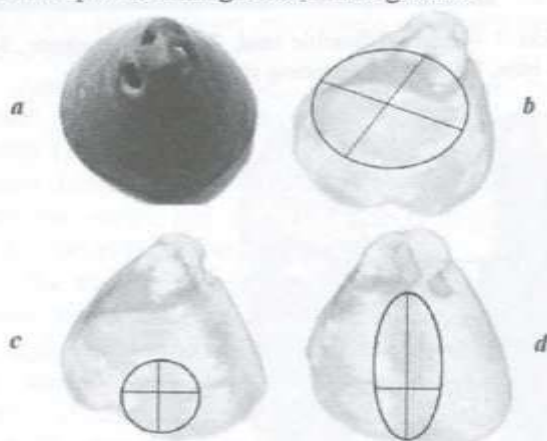


Figure 3. Photo (a) and radiography (b, c, d) of the bell.

The next object of cultural heritage research is an ancient ring, consisting mainly of iron, on the surface of which there is rust (Fig. 4). As a result of se-

vere corrosion, the ring surface has deep cracks of 2.7 mm in size. The ring has a peculiar shape, consists of an incomplete round shank and a cylindrical caste. Approximately one fourth of the ring was "lost" as a result of the collapse. Fig. 4 (b, d), it can be seen that the ring of an unusual shape has an inhomogeneous internal structure, as evidenced by the area with a darker reflection of the internal structure of the ring in the caste part. It can be assumed that the inhomogeneous internal structure was formed as a result of "incorrect" solidification of the substance forming it upon cooling after the ring was cast. The dimensions of this area are approximately: height 0.33 cm, width 0.69 cm. In the whole volume of the ring, no defects, cracks or the presence of other metals were found.

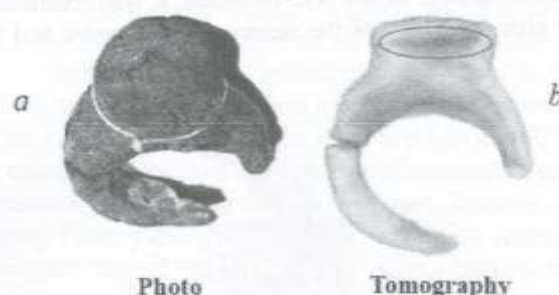


Figure 4. Photo (a) and tomographic image (b) of the ancient ring.

The archaeological object made of "stone" has an elliptical shape with an uneven white-yellow surface and a hole in the center, which in ancient times was most likely intended for household work. From the radiographic and tomographic results, it can be seen (Fig. 5) that the object has an inhomogeneous shape throughout the entire volume. Visual tomographic images of the inner layers showed that an area with a high neutron attenuation is located closer to the outer surface of the stone, which may be associated with a high content of elements with a large neutron absorption cross section (B, Cd, Li, etc.). The dimensions of this area of the stone are 0.50 cm long and 0.53 cm wide. Tomographic images of the stone have shown that it mainly consists of two areas. The first area is the outer disk, which is rendered with good contrast, and the inner area, which has darker contrast. Since the stone is composed of different elements and therefore neutrons are mainly attenuated in the outer layers of the stone, and a small amount of neutrons pass through the inner layers of the stone, and for this reason it is quite difficult to

visualize the complete internal structure of the stone with good contrast. Below is (Fig. 5) a visual representation of the stone in various positions.

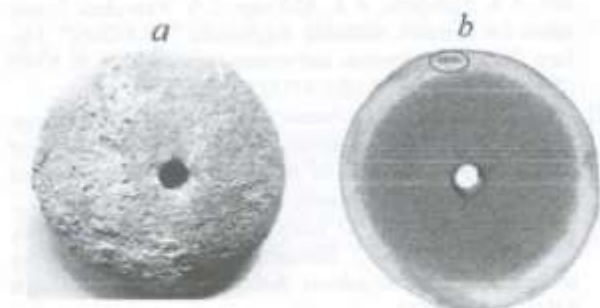


Figure 5. Photographic (a) and tomographic (b) images of the stone in different positions.

IV. Conclusion

The internal structure of the VL-10 diode and BRISK L15YCY brand spark plugs was obtained by research on a neutron radiography and tomography installation. The obtained radiographic and tomographic pictures show that each material of which the VL-10 diode and the spark plug are composed gives a kind of contrast, and from these pictures it is possible to distinguish the materials of which they are composed.

Possible causes of malfunction of an inoperative spark plug are identified and a molten conductive section of a malfunctioning spark plug with a size of ~3.7 mm is shown.

It was found that the ancient bell has an inhomogeneous internal structure, that is, there are thinned areas on the bell body with a width of up to 3.01 cm and a height of up to 3.88 cm. These areas are associated with corrosion of the bell material, a picture of the distribution of corroded areas in the volume of the bell metal was obtained.

In the inner structure of the ring, a region with a high attenuation of neutrons was found, which manifests itself in a darker contrast of this region. The discovered inhomogeneous region 0.33 cm high and 0.69 cm wide in the inner structure of the ring was apparently formed as a result of improper solidification of the ring after its casting; deep cracks of 2.7 mm in size were found on the surface of the ring.

In the image of the stone, closer to the surface, there is a section with dimensions of 0.5 cm in length and 0.53 cm in width, which is caused by a high content of elements with a high degree of neutron attenuation.

The studies carried out demonstrate the effectiveness of using neutron radiography and tomography to study the internal structure of complex objects, such as objects of cultural and historical heritage and various electrical devices.

References

- [1] Training guidelines in non-destructive testing techniques. Manual for ultrasonic testing at level 2. International Atomic Energy Agency. (Vienna, 2018, p. 353.).
- [2] Yu.N. Barmakov, V.I. Mikerov, D.I. Yurkov. Introduction to computed X-ray and neutron tomography. Uchebnoe posobie (Moscow, BukiVedi, p. 116, 2018).
- [3] A.A. Zakharov, V.A. Nightingale. Device for conducting neutron radiography at a reactor. RU 153594 U1, G01N, 23/00, 2006.01.
- [4] Tomoko M. Nakanishi. Research with radiation and radioisotopes to better understand plant physiology and agricultural consequences of radioactive contamination from the Fukushima Daiichi nuclear accident. J. Radioanal. Nucl. Chem. 311, No.2, 947-971 (2017). DOI 10.1007/s10967-016-5148-z.
- [5] Abbas Dara, A. Barzin, Moradi, Peter Vontobel, Sascha E. Oswald. Mapping compensating root water uptake in heterogeneous soil conditions via neutron radiography. Plant Soil 397, No.1-2, 273-287 (2015). DOI 10.1007/s11104-015-2613-3.
- [6] Hanna G. Esser, Andrea Carminati, Peter Vontobel, Eberhard H. Lehmann, and Sascha E. Oswald. Neutron radiography and tomography of water distribution in the root zone. J. Plant Nutr. Soil Sci. 173, No.5, 757-764 (2010). DOI: 10.1002/jpln.200900188.
- [7] Mohsen Zarebanadkouki, Yangmin X. Kim and Andrea Carminati. Where do roots take up water? Neutron radiography of water flow into the roots of transpiring plants growing in soil. New Phytologist. 199, No.4, 1034-1044 (2013). DOI: 10.1111/nph.12330
- [8] I.Y. Zel, M. Petružálek, S.E. Kichanov, K.M. Nazarov, T. Lokajíček, D.P. Kozlenko, I. Turková, M. Kotrlý, R. Onysko. Contribution of neutron tomography to 3d heterogeneity analysis of granitic rocks. Acta Geodyn. Geomater. 17, No.3, 259-267 (2020). DOI: 10.13168/AGG.2020.0019.
- [9] A.A. Kaloyan, E.S. Kovalenko, V.V. Pakhnevich, K.M. Slicker. Mineral contrast scale for neutron tomography of paleontological and geological objects. Geology and Geophysics 58, No.11, 1805-1811 (2017). DOI: 10.15372/GiG20171114
- [10] A.A. Karabutov, E.B. Cherepetskaya, A.N. Kravtsov, M. Arrigoni. Methods for studying the structure and properties of rocks on samples (brief review). Mining Sciences and Technologies (Moscow) 14, No.4, 10-20 (2018).
- [11] A.E. Craft, J.P. Barton. Applications of neutron radiography for the nuclear power industry. 8th International Topical Meeting on Neutron Radiography (Beijing, China, 4-8 September 2016). Physics Procedia 88, No.3 (2016).
- [12] Burkhard Schillinger. An image detector and a low-cost evaluation system for computed tomography using neutrons,

- X-rays, or visible light. *Quantum Beam Sci.* **3**, 21 (2019). DOI: 10.3390/qubs3040021.
- [13] Yu.N. Barmakov, E.P. Bogolyubov, V.I. Mikerov, G.A. Smirnov. Neutron radiography with generator-type sources. *Nuclear Physics and Engineering* **1**, No.1, 61-69 (2010).
- [14] N. Kardjilov, G. Festa. *Neutron methods for archaeology and cultural heritage*. Springer International Publishing, Switzerland, pp. 1-350 (2017).
- [15] A. Pakhnevich, A. Kurkin, A. Lavrov, K. Tarasenko, E. Kovalenko, A. Kaloyan, K. Podurets. Synchrotron and neutron tomography of paleontological objects on the facilities of the Kurchatov Institute. *Journal of Imaging* **4**, 103, 1-8 (2018). DOI:10.3390/jimaging4080103.
- [16] Chris Mays, David J. Cantrill, Jeffrey D. Stilwell & Joseph J. Bevirt. Neutron tomography of *Austrosequoia novaezeelandiae* comb. nov.: implications for *Sequoioidae* phylogeny and biogeography. *Journal of Systematic Palaeontology* **16**, No.7, 551-570 (2018) (Late Cretaceous, Chatham Islands, New Zealand) DOI: 10.1080/14772019.2017.1314898
- [17] D. Schwarz, P. Vontobel, E.H. Lehmann, Ch.A. Meyer, and G. Bongartz. Neutron tomography of internal structures of vertebrate remains: a comparison with X-ray computed tomography. *Palaeontologia Electronica* **8**, Issue 2; 30A: 11p. (2005).
- [18] E.S. Kovalenko, K.M. Podurets, E.A. Greshnikov, I.E. Zaitseva, S.S. Agafonov, N.N. Kolobylina, A.A. Kaloyan, L.I. Govor, V.A. Kurkin, E.B. Yatsishina. Study of the ancient Russian bronze cross-encolpion using a complex of non-destructive methods. *Crystallography* **64**, No.5, 826-831 (2019).
- [19] *Nuclear Techniques for Cultural Heritage Research*. IAEA Radiation Technology, Series No.2. International Atomic Energy Agency (Vienna, 2011).
- [20] E.H. Lehmann, R. Van Lang, M. Estermann, S. Hartmann, F. LoCelso, N. Kardjilov, P. Tisseyre and S. Tusa. Bronze sculptures and lead objects tell stories about their creators: Investigation of renaissance sculptures and ancient ingots by means of neutron tomography. DOI:10.1007/978-3-319-33163-8_2
- [21] M. Bettuzzi, F. Casali, M.P. Morigi, R. Brancaccio, D. Carson, G. Chiari & J. Maish. *Computed tomography of a medium size roman bronze statue of Cupid*. Springer, European Union 2015. *Appl. Phys. A* **118**, No.4 (2015). DOI 10.1007/s00339-014-8799-z.
- [22] T. Rehren, T. Belgia, A. Jambon, G. Káli, Z. Kasztovszky. 5,000 years old Egyptian iron beads made from hammered meteoritic iron. *Journal of Archaeological Science* **40**, 4785-4792 (2013).
- [23] V. Szilágyi, Z. Kis, L. Szentmiklósi. Neutron imaging for archeometry. Division of nuclear analysis and radiography. Center for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences KonkolyThegeMiklósstr". *Archeometriai Műhely* **13**, No.3, 29-33 (2016).
- [24] F. Gillemot, M. Horváth, G. Uri, L. Tatár, T. Fekete. Structural material investigations in the high temperature irradiation facility of the Budapest Research Reactor. *Research Gate*, IAEA-TECDOC-1659, pp. 17-21 (2008).
- [25] V.P. Glazkov, A.A. Kaloyan, E.S. Kovalenko, K.M. Podurets, V.A. Somenkov, E.V. Yakovenko. Neutron tomography at the IR-8 reactor of the NRC KI. *Devices and Experimental Techniques* №.5, 18-21 (2014).
- [26] V.A. Somenkov, V.P. Glazkov, V.T. Em, A.I. Gureev, M.M. Murashev, R.A. Sadykov, S.N. Aksenov, D.N. Trunov, A.A. Stolyarov, A.A. Alekseev, L.V. Kravchuk. Installation for complex radiation diagnostics "DRAGON". *Surface. X-ray, synchrotron and neutron research*, № 9, 93-99 (2019). DOI: 10.1134 / S0207352819090142
- [27] I.A. Saprykina, S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko. Opportunities, limitations and prospects of neutron tomography and radiography in the field of preservation of archaeological heritage sites. *Crystallography* **64**, No.1, 152-155 (2019).
- [28] N. Kardjilov, F. Fiori, G. Giunta, A. Hilger, F. Rustichelli, M. Strobl, R. Triolo, J. Banhart. Neutron tomography for archaeological investigations. *Journal of Neutron Research* **14**(1), 29-36 (2006).
- [29] A. Ochilov. The role and the significance of v.ashishkin's researches on the study of archeology of the Bokhara oasis. *News of National University of Uzbekistan*, 42-45 (2019). ISSN 2181-7324.
- [30] V.A. Shishkin. *Varakhsha*. Publishing House of the USSR Academy of Sciences (Moscow, p. 249, 1963).
- [31] Ciro Lo Muzio. *An archaeological outline of the Bukhara oasis*. Editor by Judith A. Lerner (New York) and Lilla Russell-Smith (Berlin). *Journal of Inner Asian Art and Archaeology*, pp. 43-68, 47/(2009).
- [32] B.A. Abdurakhimov, M.Yu. Tashmetov, B.S. Yuldashev, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, D.P. Kozlenko, S.A. Kulikov, V.N. Shvetsov, N.B. Ismatov, A.R. Saidov, A.B. Normurodov, A.V. Rutkauskas. New neutron imaging facility at the WWR-SM reactor: design and first results. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, **A 989**, 164959, 1-4 (2021).
- [33] Tiago Ferreira, Wayne Rasband. *Image J User Guide. 1/1.46r. Это не понятно?* pp. – 187, October, 2012.
- [34] F. Brun, L. Massimi, M. Fratini, D. Dreossi, F. Billé, A. Accardo, R. Pugliese and A. Cedola. SYRMEP Tomo Project: a graphical user interface for customizing CT reconstruction workflows. Brun et al. *Adv. Struct. Chem. Imag.* pp. 1-9 (2017). DOI 10.1186/s40679-016-0036-8.
- [35] L. Feldcamp, L. Davis and J. Kress. Practical Cone-Beam Algorithm. *Journal of Optical Society of America* **1**, No.6, 612-619 (1984).
- [36] T. Nikazad. *Algebraic reconstruction methods*. Linköping Studies in Science and Technology. Thesis No. 1186, pp 1-28 (2008).
- [37] R. Izzetti, R. Gaeta, D. Caramella, and V. Giuffra. Cone-beam computed tomography vs. multi-slice computed tomography in paleoimaging: where we stand. *Journal of Comparative Human Biology* **71**, No.1, 63-72 (2020). DOI:10.1127/homo/2020/1063
- [38] Su-yi Huang, Lin-sheng Zhu, Shao-hua Chen. Image reconstruction of three-dimensional temperature field from projections in optical tomography. (Springer-Verlag, 30, pp. 331-339, 1995).
- [39] Thermo Fisher Scientific™ Avizo™ Software™. User's Guide. pp. – 970 (2019). <https://www.fei.com/software/avizo-inspect-user-guide.pdf?LangType=1033#gsc.tab=0>

Электр қурилмаларини ва археологик меросларни нейтрон радиографияси ва томографияси усули билан ички тузилишини ўрганиш

М.Ю. Тошметов¹, Б.С. Юлдашев¹, С.М. Адизов^{1,2}, Н.Б. Исмаилов¹

¹Ўзбекистон Фанлар Академияси, Ядро физикаси институти, Мирзо Улуғбек тумани, Улуғбек шаҳарчаси, Хуросон 1, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

²Миллий тадқиқот ядро университети Москва муҳандислик Физика институтининг Тошкент филиали, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

Мақолада нейтрон радиографияси ва томографияси усули билан айрим электр қурилмалар ва археологик топилмаларни (ВЛ-10 русумли диод, ўт олдириш свечаси, қўнғирок, қадимги узук, тош) ўрганиш натижалари келтирилган. Нейтрон радиографияси ва томографияси усули ёрдамида турли материаллардан тайёрланган намуналар ички тузилишини юқори аниқлик билан тадқиқ қилиш мумкинлиги кўрсатилган. Тадқиқотлар натижасида ВЛ-10 русумли диоднинг ички тузилиши ҳақида маълумот олинган. Ўт олдириш свечаси билан ўтказилган тадқиқотлар унинг носозлик сабабларини аниқлашга имкон берди.

Қўнғирок, қадимги узук ва тошнинг томографик натижалари эса, ушбу объектларнинг ҳажмида айрим нуқсонлар ва қалинлиги турлича бўлган қисмлар мавжудлигини кўрсатди. Олинган натижалар археологик топилмалар ва махсус мақсадлар учун қўлланиладиган техник қурилмалар тузилиши соҳасидаги кейинги тадқиқотлар учун асос бўлиб хизмат қилади.

Калит сўзлар: нейтрон, томография, радиография, тадқиқот ядро реактори, термик ва эпитеpmал нейтрон оқими, свинц-тунгстат, зарядли боғланган қурилма (ССД), сочсишиш, ютилиш, кесим, тасвир.

Использование ИК спектроскопии для экспресс-анализа продуктов технологического процесса синтеза моносилана

В.М. Ротштейн*, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Мирзо-Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

Получена 04.11.2021.

* Corresponding author: e-mail Vladimir.rotshteyn@gmail.com, Phone: +998 93 3844004

Описана методика проведения экспресс-анализа триэтоксисилана и тетраэтоксисилана, являющихся промежуточными продуктами химических реакций, протекающих в рамках силановой технологии синтеза поликристаллического кремния. Для формирования методики использованы данные предварительных исследований триэтоксисилана и тетраэтоксисилана, полученные с помощью хромато-масс-спектрометра MSD 5975C-GC 7890 A. Непосредственно реализация экспресс-анализа триэтоксисилана и тетраэтоксисилана осуществлялась на ИК Фурье-спектрометре Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer. При этом количественный экспресс-анализ, без необходимости наличия стандартов, производился на основе градуировочного графика, построенного с использованием соответствующих результатов хромато-масс-спектрометрических исследований.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия, триэтоксисилан, тетраэтоксисилан, градуировочный график.

The method of express-analysis of triethoxysilane and tetraethoxysilane, which are intermediate products of chemical reactions occurring in the framework of the silane technology for the synthesis of polycrystalline silicon, is described. To form the method, we used the data of preliminary studies of triethoxysilane and tetraethoxysilane obtained using a MSD 5975C-GC 7890A gas chromatography-mass spectrometer. The immediate implementation of the express-analysis of triethoxysilane and tetraethoxysilane was carried out on an Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer. At the same time, quantitative express-analysis, without the need of the presence of standards, was carried out on the basis of a calibration curve obtained from the corresponding results of gas chromatography-mass spectrometric studies.

Keywords: chromatography-mass spectrometry, infrared spectroscopy, triethoxysilane, tetraethoxysilane, calibration curve.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.267>

1. Введение

Кристаллический кремний доминирует на рынке фотоэлектрической энергетики без каких-либо признаков изменений в ближайшем будущем. Однако, технология формирования традиционных монокристаллических кремниевых солнечных ячеек на основе подложки *n*-типа сильно усложнена

высокотемпературными диффузионными процессами [1]. Ряд решений, направленных на упрощение технологического процесса, увеличение эффективности ячеек, а также снижение себестоимости, предлагает технология гетеропереходных кремниевых солнечных ячеек (SHJ) [2]. Рекорд эффективности SHJ ячеек составляет 26.6% [3].

Также, они имеют лучшие показатели коэффициента заполнения и термического коэффициента по сравнению с традиционными кремниевыми ячейками [4]. Технологический процесс формирования SHJ ячеек состоит из усиленного плазмой химического (CVD) и физического (PVD) осаждения пара, которые заменяют высокотемпературные диффузионные процессы [5]. В данной технологии основным реагентом является моносилан [6]. Бесхлорная технология синтеза моносилана является перспективной технологией [7-9] и предполагает протекание целого ряда химических реакций, одними из основных промежуточных продуктов которых являются триэтоксисилан (TES) и тетраэтоксисилан (TEOS).

Качество и количество продуктов, синтезируемых в этих химических реакциях, во многом определяют получение качественного конечного продукта всего технологического процесса. В связи с этим очевидна необходимость контроля за этими продуктами в реальном времени, чтобы обеспечить возможность своевременной корректировки параметров технологического процесса, при необходимости их оптимизации непосредственно в ходе самого технологического процесса.

Такой контроль должен осуществляться в режиме экспресс-анализа, когда промежуток времени с момента отбора пробы до момента получения результатов анализа минимален. При этом, безусловно, должны обеспечиваться достоверность и качество получаемых в режиме экспресс-анализа данных.

II. Методы исследования

Для успешного решения этой задачи нами использованы аналитические возможности хромато-масс-спектрометра фирмы Agilent MSD 5975C-GC 7890A (MSD-GC) и ИК Фурье-спектрометра Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer (ИК спектрометр), реализованные в процессе комплексных исследований TES и TEOS.

Следует отметить, что способ определения количественного содержания компонентов в смеси на основе интенсивности полос спектров комбинационного рассеяния исследуемых компонентов, без необходимости использования стандартных растворов, предложен в [10].

В [10] отношение концентрации каждого искомого компонента к концентрации базового i -ого

компонента смеси вычисляется с использованием следующего выражения:

$$\frac{C_n}{C_i} = \frac{I_n \sigma_n \mu_n}{I_i \sigma_i \mu_i}, \quad (1)$$

где C_n – концентрация искомого компонента ($n = 1 \dots N$, а N соответствует общему числу компонентов смеси), C_i – концентрация базового i -ого компонента смеси ($i = 1 \dots N$, а N соответствует общему числу компонентов смеси), при условии $n \neq i$, I_n – интенсивность полос комбинационного рассеяния n -ого исследуемого компонента смеси, I_i – интенсивность полос комбинационного рассеяния базового i -ого компонента смеси (как правило, интенсивность полосы комбинационного рассеяния доминирующего компонента), σ_n и σ_i – соответствующие сечения полос комбинационного рассеяния n -го и i -го компонентов, μ_n и μ_i – соответствующие молекулярные массы n -го и i -го компонентов.

Анализируя предлагаемый способ проведения количественного анализа, можно сделать вывод, что он, безусловно, может быть успешно применен для анализа простых смесей, состоящих из двух компонентов.

При большом количестве веществ, составляющих исследуемую смесь, для проведения корректного количественного анализа необходимо учитывать в расчетах не только интенсивность полос комбинационного рассеяния базового доминирующего компонента, но и вклад в формирование спектра комбинационного рассеяния абсолютно всех остальных компонентов смеси с соответствующими им сечениями полос комбинационного рассеяния и молекулярными массами, что представляется весьма затруднительной и трудно выполнимой задачей.

III. Экспериментальная часть и результаты

Используя метод хромато-масс-спектрометрии, с помощью хромато-масс-спектрометра MSD-GC нами были предварительно исследованы две группы по 10 образцов каждая, содержащие соответственно TES и TEOS.

Полученные результаты исследований содержания соответствующих продуктов в образцах представлены в таблице.

Таблица. Результаты количественного анализа образцов, содержащих TES и TEOS, полученные с использованием MSD-GC спектрометра.

	% содержание продукта в образце									
TES	31.7	35.2	37.5	39.3	43.2	44.8	48.4	51.2	51.8	54.9
TEOS	8.5	9.6	10.1	11.2	12.4	18.4	22.8	28.6	30.5	31.6

Качественный и количественный анализ с использованием MSD-GC представляет собой сложный, дорогостоящий и времязатратный процесс, и практически невозможно использовать его в качестве экспресс-анализа, в том числе и для решения нашей задачи. В связи с этим, для проведения корректных количественных исследований многокомпонентных смесей, без необходимости использования стандартных растворов, нами разработана оригинальная методика проведения экспресс-анализа таких смесей с помощью ИК спектрометра, в значительной степени лишенного указанных недостатков процесса анализа. При этом результаты исследований, полученные с помощью MSD-GC, используются в сочетании с данными исследований TES и TEOS, полученными с помощью ИК спектрометра, при построении соответствующих градуировочных графиков для количественного анализа исследуемых веществ.

Сама процедура проведения такого экспресс-анализа может быть описана следующей последовательностью действий:

- проводится анализ образцов с помощью MSD-GC, как описано выше, дающий количественные данные по определяемому веществу;
- проводится анализ этих образцов с помощью ИК-спектрометра. Определяются интегральные интенсивности пиков соответствующих ИК спектров, отвечающих за присутствие данного вещества в образце;
- полученные из ИК спектров данные сопоставляются с соответствующими количественными данными, полученными с помощью MSD-GC;
- на основании полученных экспериментальных данных строится градуировочный график, позволяющий проведение экспресс-анализа образцов на количественное содержание методом ИК спектроскопии, без дальнейшего использования, как уже отмечалось, сложного, дорогостоящего и времязатратного хромато-масс-спектрального метода с помощью MSD-GC.

Как известно, ИК спектрометр предназначен

для идентификации, качественного и количественного анализа неизвестных материалов, определения функциональных групп в органических и неорганических веществах, количественного определения компонентов в различных смесях, для расшифровки структуры кристаллов. Спектральный диапазон прибора составляет $7900\text{--}375\text{ см}^{-1}$ с оптическим спектральным разрешением $<0.25\text{ см}^{-1}$.

Принципиальная возможность использования ИК спектров для диагностики жидкостей заключается в высокой чувствительности количественных параметров спектральных полос соответствующих ИК спектров к типу и концентрации растворенных веществ в жидкой среде.

В качестве подлежащих исследованию на ИК спектрометре образцов, нами были использованы образцы TES, исследованные ранее на MSD-GC (см. таблицу).

Для примера на рис. 1 представлен ИК спектр образца, содержащего согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа 31.7% TES.

Расшифровка основных характеристических полос колебательных спектров исследуемых образцов, достаточно успешно реализуется благодаря значительному количеству экспериментальных работ, посвященных определению характеристических полос органических соединений [11-16].

Ниже приведена расшифровка основных характеристических полос полученного ИК спектра образца:

- полосы с максимумами $\nu = 2975\text{ см}^{-1}$, 2929 см^{-1} и 2889 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C-H групп;
- полоса с максимумом $\nu = 2255\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям Si-H групп;
- полоса с максимумом $\nu = 559\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-H групп;
- полоса с максимумом $\nu = 733\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям Si-O-Si групп;
- полоса с максимумом $\nu = 922\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-OH групп.

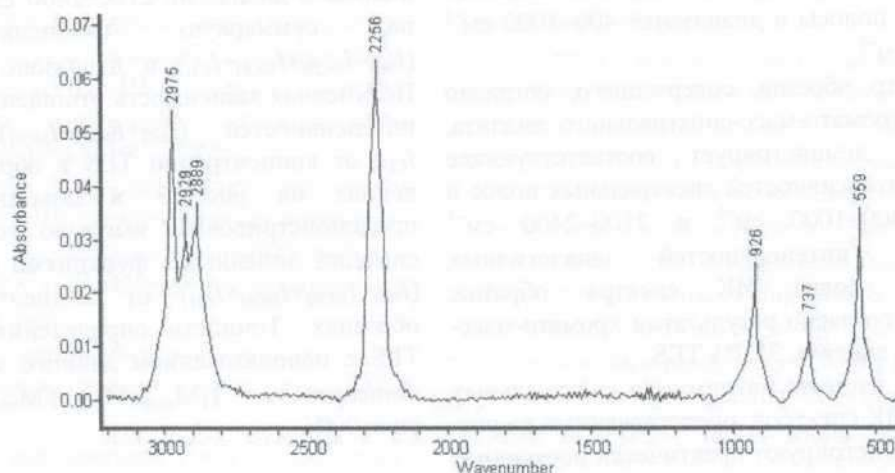


Рисунок 1. ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31,7% TES.

Учитывая данные экспериментальных результатов, приведенных в [11-16], можно предположить, что ответственными за присутствие TES в исследуемом образце являются спектральные полосы в диапазонах 400–1000 см^{-1} и 2100–2400 см^{-1} ,

а именно, полосы с максимумами $\nu = 559 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 733 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 922 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 2255 \text{ см}^{-1}$.

ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 54.9% TES, представлен на рис. 2.

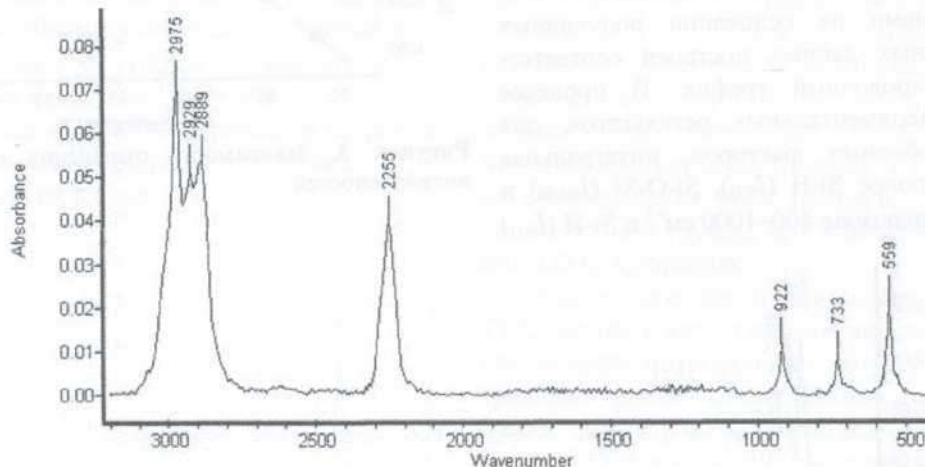


Рисунок 2. ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 54.9% TES.

Расшифровка основных характеристических полос полученного ИК спектра этого образца следующая:

- полосы с максимумами $\nu = 2975 \text{ см}^{-1}$, 2929 см^{-1} и $\nu = 2889 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям C-H групп;
- полоса с максимумом $\nu = 2256 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям Si-H групп;
- полоса с максимумом $\nu = 559 \text{ см}^{-1}$ соответ-

ствует валентным колебаниям Si-H групп;

- полоса с максимумом $\nu = 737 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям Si-O-Si групп;
- полоса с максимумом $\nu = 926 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-OH групп.

Сравнительный анализ ИК спектров, представленных на рис. 1 и рис. 2, подтверждает наше предположение о том, что ответственными за при-

сутствие TES в исследуемом образце являются спектральные полосы в диапазонах 400–1000 cm^{-1} и 2100–2400 cm^{-1} .

ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 54.9% TES, демонстрирует соответствующее увеличение интенсивностей спектральных полос в диапазонах 400–1000 cm^{-1} и 2100–2400 cm^{-1} относительно интенсивностей аналогичных спектральных полос ИК спектра образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31.7% TES.

При этом частоты максимумов спектральных компонентов ИК спектров, представленных на рис. 1 и рис. 2, демонстрируют практически постоянное положение главных полос для каждого типа спектра, не меняющееся при увеличении концентрации TES. Из этого можно предположить, что изменение концентрации TES в образцах не приводит к существенному изменению типов молекул, а изменяет лишь количественное распределение доли молекул, относящихся к той или иной группе.

Для реализации возможности проведения количественного анализа содержания TES в режиме экспресс-анализа с использованием ИК-спектрометра нами на основании полученных экспериментальных данных построен соответствующий градуировочный график. В процессе обработки экспериментальных результатов, для исключения побочных факторов, интегральная интенсивность полос Si-H (I_{SiH}), Si-O-Si (I_{SiOSi}) и Si-OH (I_{SiOH}) в диапазоне 400–1000 cm^{-1} и Si-H (I_{SiH})

полосы в диапазоне 2100–2400 cm^{-1} нормировали на суммарную интенсивность полос ($I_{\text{SiH}}+I_{\text{SiOSi}}+I_{\text{SiOH}}+I_{\text{CH}}$) в диапазоне 400–3200 cm^{-1} . Полученная зависимость отношения интегральных интенсивностей ($I_{\text{SiH}}+I_{\text{SiOSi}}+I_{\text{SiOH}})/(I_{\text{SiH}}+I_{\text{SiOSi}}+I_{\text{SiOH}}+I_{\text{CH}})$ от концентрации TES в образцах, представленная на рис. 3 в объемных процентах, продемонстрировала высокую точность аппроксимации линейными функциями ($I_{\text{SiH}}+I_{\text{SiOSi}}+I_{\text{SiOH}})/(I_{\text{SiH}}+I_{\text{SiOSi}}+I_{\text{SiOH}}+I_{\text{CH}})$ от концентрации TES в образцах. Точность определения концентрации TES с использованием данного метода по соотношению $\% = ((M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}})/M_{\text{теор}}) \times 100\%$ составила 0.4%.

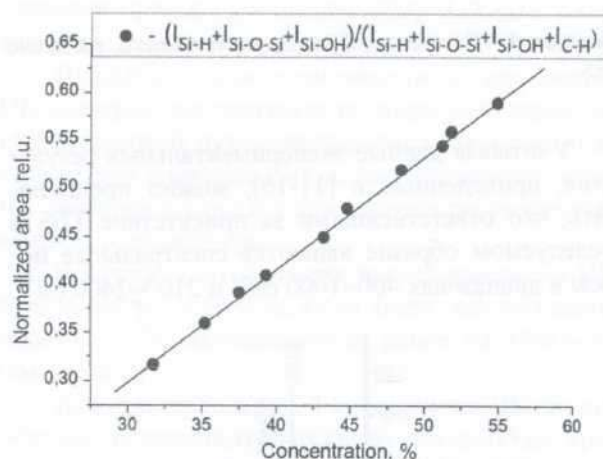


Рисунок 3. Зависимость отношения интегральных интенсивностей

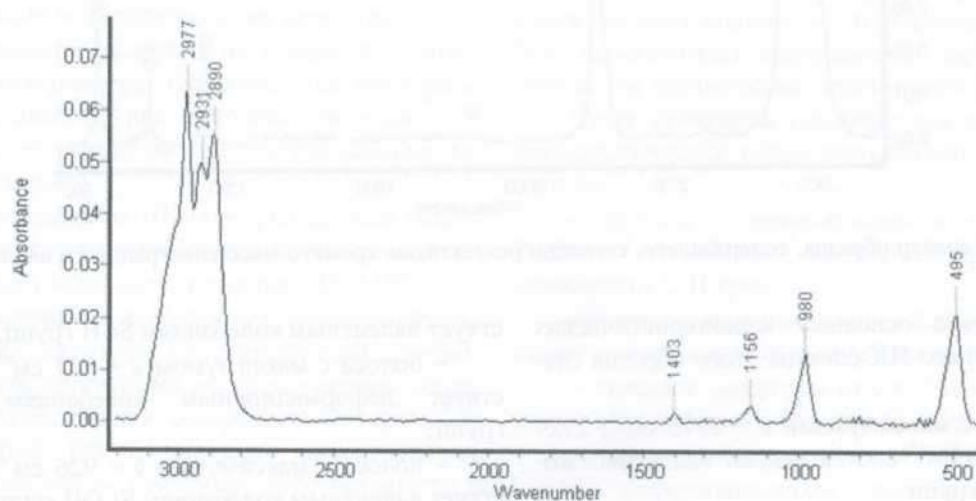


Рисунок 4. ИК спектр образца, содержащего, согласно результатам хромато-масс-спектрального анализа, 8,54% TEOS.

Аналогичные исследования с помощью ИК спектрометра были проведены для 10 образцов, содержащих TEOS (см. таблицу). Для примера на рис. 4 представлен ИК спектр образца, содержащего по результатам хромато-масс-спектрального анализа 8.54% TEOS.

Расшифровка основных характеристических полос полученного ИК спектра образца имеет вид:

- полосы с максимумами $\nu = 2977 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 2931 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 2890 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям С-Н групп;

- полоса с максимумом $\nu = 1403 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям С-Н групп;

- полоса с максимумом $\nu = 1156 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации деформационных колебаний С-Н групп и валентных колебаний С-О групп;

- полоса с максимумом $\nu = 980 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации деформационных колебаний Si-H групп и валентных колебаний Si-OH групп;

- полоса с максимумом $\nu = 495 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-OH групп.

Учитывая данные экспериментальных результатов, приведенные в [11-16], можно предположить, что ответственными за присутствие TEOS в исследуемом образце являются спектральные полосы в диапазоне $400\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, а именно, полосы с максимумами $\nu = 980 \text{ см}^{-1}$ и $\nu = 495 \text{ см}^{-1}$.

ИК спектр образца, содержащего по результатам хромато-масс-спектрального анализа, 31.6% TEOS, представлен на рис. 5.

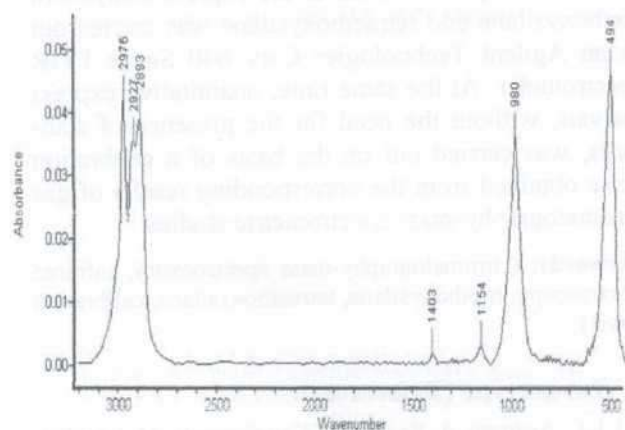


Рисунок 5. ИК спектр образца с 31.6% TEOS (данные хромато-масс-спектрального анализа).

Расшифровка основных характеристических полос ИК спектра этого образца дана ниже:

- полосы с максимумами $\nu = 2976 \text{ см}^{-1}$, $\nu =$

2927 см^{-1} и $\nu = 2893 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям С-Н групп;

- пплоса с максимумом $\nu = 1403 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям С-Н групп;

- полоса с максимумом $\nu = 1154 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации деформационных колебаний С-Н групп и валентных колебаний С-О групп;

- полоса с максимумом $\nu = 980 \text{ см}^{-1}$ соответствует комбинации деформационных колебаний Si-H групп и валентных колебаний Si-OH групп;

- полоса с максимумом $\nu = 494 \text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям Si-OH групп.

Сравнительный анализ ИК спектров, представленных на рис. 4 и рис. 5, подтверждает наше предположение о том, что ответственными за присутствие TEOS в исследуемом образце являются спектральные полосы в диапазоне $400\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$.

ИК спектр образца, содержащего по результатам хромато-масс-спектрального анализа 31.6% TEOS, демонстрирует существенное увеличение интенсивностей спектральных полос в диапазоне $400\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ относительно интенсивностей соответствующих спектральных полос ИК спектра образца, содержащего по результатам хромато-масс-спектрального анализа 8.54% TEOS.

Как и в результате исследования TES, наблюдается практически постоянное положение главных полос для каждого типа спектра, не меняющееся при увеличении концентрации TEOS, что предполагает лишь изменение количественного распределения доли молекул, относящихся к той, или иной группе, при изменении концентрации TEOS в образцах.

Кроме того, как и для случая исследования TES, наряду с качественным анализом, путем сопоставления интегральных интенсивностей спектральных полос, ответственных за присутствие TEOS, может быть проведен количественный анализ TEOS в исследуемом образце.

Для реализации возможности количественного анализа содержания TEOS в режиме экспресс-анализа с использованием ИК спектрометра нами на основании полученных экспериментальных данных построен соответствующий градуировочный график.

В процессе обработки экспериментальных результатов, для исключения побочных факторов, интегральная интенсивность полос Si-H (I_{SiH}) и Si-OH (I_{SiOH}) в диапазоне $400\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ и Si-H (I_{SiH}) полосы в диапазоне $2100\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ нормировали

на суммарную интенсивность полос ($I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOH}} + I_{\text{CH}} + I_{\text{CO}}$) в диапазоне 400–3200 cm^{-1} .

Полученная зависимость отношения интегральных интенсивностей $(I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOH}}) / (I_{\text{SiH}} + I_{\text{SiOH}} + I_{\text{CH}} + I_{\text{CO}})$ от концентрации TEOS в образцах, представленная на рис. 6 в объемных процентах, продемонстрировала высокую точность аппроксимации линейными функциями.

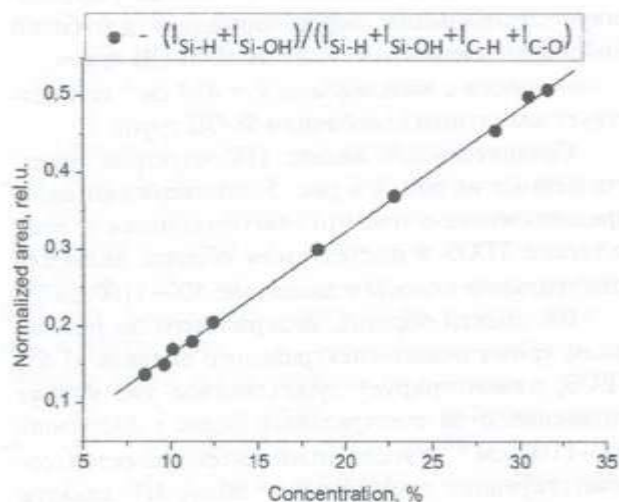


Рисунок 6. Зависимость отношения интегральных интенсивностей

Точность определения концентрации TEOS с использованием данного метода, определяемая как $\% = ((M_{\text{теор}} - M_{\text{факт}}) / M_{\text{теор}}) \times 100\%$ составила 0.5%.

IV. Заключение

В результате был разработан чувствительный и простой метод проведения количественного экспресс-анализа TES и TEOS с помощью ИК спектрометра без использования стандартных растворов.

Используемый для реализации метода ИК спектрометр обеспечивает высокую чувствительность, низкий предел обнаружения и широкий линейный диапазон проводимых измерений. При этом точность определения концентрации TES и TEOS с использованием данного метода составляет не более (0.4-0.5)%.

Универсальность предлагаемого метода и то, что время проведения такого экспресс-анализа не превышает 10 минут, позволяет успешно использовать данный метод для контроля в реальном времени за промежуточными продуктами самых разных сложных технологических процессов. Это,

в свою очередь, обеспечивает возможность оптимизации параметров технологического процесса, для получения качественного конечного продукта.

Учитывая универсальность метода, а также возможность его использования для получения своевременной информации о необходимости корректировки соответствующих параметров контролируемого технологического процесса, можно сделать вывод, что разработанный метод количественного экспресс-анализа обладает высоким потенциалом практического применения

Метаданные

The use of IR spectroscopy for express analysis of products of the technological process of monosilane synthesis

V.M. Rotshteyn, Kh.B. Ashurov, R.Kh. Ashurov

Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The method of express analysis of triethoxysilane and tetraethoxysilane, which are intermediate products of chemical reactions occurring in the framework of the silane technology for the synthesis of polycrystalline silicon, is described. To form the method, we used the data of preliminary studies of triethoxysilane and tetraethoxysilane, obtained using a MSD 5975C - GC 7890A gas chromatography-mass spectrometer. The immediate implementation of the express analysis of triethoxysilane and tetraethoxysilane was carried out on an Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR Spectrometer. At the same time, quantitative express analysis, without the need for the presence of standards, was carried out on the basis of a calibration curve obtained from the corresponding results of gas chromatography-mass spectrometric studies.

Keywords: (chromatography-mass spectrometry, infrared spectroscopy, triethoxysilane, tetraethoxysilane, calibration curve.)

Литература (References)

- [1] L.C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, L. Redorici. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics*: X 4(1), 1548305 (2018).
- [2] S. De Wolf, A. Descoeudres, Z.C. Holman, C. Ballif. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: a review. *Green* 2(1), (2012).
- [3] K. Yoshikawa, W. Yoshida, T. Irie, H. Kawasaki, K. Konishi, H. Ishibashi, K. Yamamoto. Exceeding conversion ef-

- efficiency of 26% by heterojunction interdigitated back contact solar cell with thin film Si technology. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **173**, 37-42 (2017).
- [4] J. Haschke, O. Dupré, M. Boccard, C. Ballif. Silicon heterojunction solar cells: Recent technological development and practical aspects - from lab to industry. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **187**, 140-153 (2018).
 - [5] Y. Liu, Y. Li, Y. Wu, G. Yang, L. Mazzarella, P. Procel-Moya, B. Sun. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: materials, devices and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **142**, 100579 (2020).
 - [6] A. Louwen, W. van Sark, R. Schropp, A. Faaij. A cost roadmap for silicon heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **147**, 295-314 (2016).
 - [7] Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, et al. Method for preparing trialkoxysilane. Patent EP 2 754 664 (B1). Pub. Date: 28.12.2016. Bulletin 2016/52.
 - [8] Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, et al. Method for preparing monosilane. Patent JP 6014771 (B2). Pub. Date: 2016.10.25.
 - [9] Kh. Ashurov, V. Rotshteyn, et al. Method for preparing trialkoxysilane by using trialkoxysilane. Patent US9278864 (B2), Pub. Date: March 8, 2016.
 - [10] P.A. Volkov, V.V. Fadeev. Method for determination of quantitative content of components in mixture. Patent RU 2352920. Pub. Date: 20.04.2009.
 - [11] E. Prech, F. Byul'mann, K. Affol'ter. *Opreделение stroeniya organicheskikh soedineniy* (Moscow, Mir, BINOM laboratoriya znaniy, 2006).
 - [12] K. Khakamoto. *IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* (Moscow, Mir, 1991).
 - [13] Dj. Brand, G. Eglinton. *Primenenie spektroskopii v organicheskoy khimii*. (Applications of spectroscopy to organic chemistry. Per. M.Yu. Kornilov, V.A. Chuyguk. Red. Yu.N. Sheynker (Moscow, Mir, 1967).
 - [14] C.A.M. Mulder and A.A.J.M. Damen. *J. Non-Cryst. Solids* **93**, 387-94 (1987).
 - [15] C.A.M. Mulder. *J. Non-Cryst. Solids* **95-96**, 303-10 (1987).
 - [16] M. Pauthe, J. Phalippou, R. Corriu, D. Leclercq, and A. Vioux. *J. Non-Cryst. Solids* **113**, 21-30 (1989).

Моносилан синтезининг технологик жараёни маҳсулотларини экспресс таҳлил қилиш учун ИК спектроскопиясидан фойдаланиш

В.М. Ротштейн, Х.Б. Ашуров, Р.Х. Ашуров

У.А. Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Поликристал кремний синтези учун силан технологияси доирасида содир бўладиган кимёвий реакцияларнинг оралик маҳсулоти бўлган триетоксисилан ва тетраэтоксисиланни экспресс таҳлил қилиш усули ва техникаси тавсифланган. Усулни шакллантириш учун МСД 5975С-ГС 7890А газ хроматографияси масса спектрометри ёрдамида олинган триетоксисилан ва тетраэтоксисиланнинг дастлабки тадқиқотлари маълумотларидан фойдаланилган. Триетоксисилан ва тетраэтоксисиланнинг экспресс таҳлилини экспресс амалга ошириш Agilent Technologies Cary 640 Series FTIR спектрометрида амалга оширилди. Шу билан бирга, газ хроматографияси-масс-спектрометрик тадқиқотларнинг тегишли натижаларидан фойдаланган ҳолда тузилган калибрлаш графиги асосида стандартлар мавжуд бўлмаган ҳолда миқдорий экспресс таҳлил ўтказилди.

Калит сўзлар: хромато-масс-спектрометрия, инфракизил спектроскопия, триэтоксисилан, тетраэтоксисилан, градуировкали график.

Влияние формы катода на скорость удаления при электроэрозионной обработке диэлектриков

А.А. Зарипов*, Х.Б. Ашуров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан

Получена 20.12.2021

* Corresponding author: e-mail: zaripovi@iplt.uz, Phone: +99 897 448 5015, Fax: +99 871 999 999

Повышение скорости съема материала и качества электроэрозионной обработки расширяет возможности полномасштабного применения диэлектрика в промышленности. Однако существующие работы недостаточно раскрывают зависимость скорости удаления от формы катодного торца, которая осуществляется в усовершенствованной установке, адаптированной для электроэрозии диэлектриков. Установлено, что скорость удаления материала при использовании конического торца катода в 3 раза выше, чем цилиндрического, и это является следствием «направленной» кавитации и наложения на него ультразвуковых и импульсных разрядов. В данной статье предлагается улучшенная форма катодного торца, обеспечивающая повышенную скорость удаления диэлектриков без изменения каких-либо физических параметров разряда.

Ключевые слова: электроэрозионная обработка (ЭЭО), скорость удаления материалов (MRR), конический и цилиндрический катоды, электролиты, пузырьки, импульсный разряд, кавитация.

The increase in material removal rates and the quality of electrical discharge machining expands the possibilities of full-scale application of dielectric in industry. However, in the existing works, the dependence of the removal rate on the shape of the cathode end is insufficiently disclosed, which is carried out in an improved installation adapted for the electroerosion of dielectrics. It was found that the rate of material removal at using the conical end of the cathode is 3 times higher than on the cylindrical one, and this is a consequence of "directed" cavitation and the imposition of ultrasonic and pulse discharges on it. This article proposes a better shape for the cathode end, providing an increased rate of removal of dielectrics without changing any physical parameters of the discharge.

Keywords: electrical discharge machining (EDM), material removal rate (MRR), conical and cylindrical cathodes, electrolytes, bubbles, pulse discharge, cavitation.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.268>

1. Введение

Несмотря на то, что электроэрозионная обработка (ЭЭО), т.е. изменение объема и формы образца под воздействием электрических разрядов, лишь недавно начала применяться для обработки диэлектрических материалов, во многих отраслях современной индустрии она успешно применяется в промышленных масштабах [1-5]. В промышленности производительность и качество являются

основными показателями того или иного метода обработки. Однако влияние формы катодного торца на производительность (которая в большинстве случаев определяется скоростью съема материала (MRR), т.е. удаленный объем делится на время съема) изучено недостаточно, по сравнению с другими электрическими и неэлектрическими параметрами процесса ЭЭО диэлектриков [6].

Работ, связанных с влиянием формы катода на MRR при ЭЭО диэлектриков в электролитах, немного. В работе [7] изучается износ электрода (по сути, изменение формы электрода). Считается, что в этом случае конечная деталь в основном зависит от износа электрода и ширины зазора. Однако в [7] конкретная форма катода не предлагалась. Есть еще работы, в которых спиральный электрод из CuW считается лучшим для прошивки отверстий с высоким соотношением сторон [8], также есть работы, в которых предпочтение отдается трубчатому электроду [9]. Однако в [10] авторы сделали выбор вовсе в пользу квадратных и прямоугольных электродов. Расхождение между этими авторами [8-10] усугубляется работой [11], в которой влияние формы катода на MRR исследовали с помощью одиночного разряда, и было определено, что круглый катод имеет максимальное MRR, за которым следуют квадратные, треугольные, ромбические и фигурные электроды. Но в этом случае эффект однократного разряда нельзя рассматривать как репрезентативный для промышленных процессов, так как засорение межэлектродного промежутка продуктами эрозии приводит к повторной обработке, что в конечном итоге ухудшает MRR. В [12] считают, что оптимальная форма катодного торца – коническая, но это противоречит всем предыдущим результатам.

Существующие теоретические работы и методы расчета формы (профиля) электрода-инструмента (ЭИ) основываются либо на эмпирических зависимостях, либо на упрощенных частных моделях процесса. Это снижает эффективность электроэрозионной обработки, особенно, если речь идет о поверхностях сложного профиля. Например, авторами [13] была предложена модель, описывающая изменение размеров проволоочного ЭИ, позволяющая определять величину формирующейся погрешности поверхности реза с учетом режимов обработки и характеристик рабочей части проволоочного ЭИ. Однако и в этой теоретической работе не была предложена конкретная форма торца катода.

Как видно из краткого анализа, несмотря на усилия ученых, роль формы торца катода в MRR не выявлена. В данной работе мы решили экспериментально определить влияние формы торца катода на MRR диэлектриков.

II. Описание объекта и методов исследования

Для обработки диэлектрика с химическим составом 68.4% SiO_2 ; 8.5% CaO ; 9% Na_2O ; 7.1% K_2O ; 3.9% Al_2O_3 ; 2.7% B_2O_3 усовершенствовано электроэрозионное устройство на основе релаксационного генератора с демпфирующим механизмом. Схематическое изображение процесса диэлектрической обработки в водном растворе электролита NaCl показано на рис. 1.

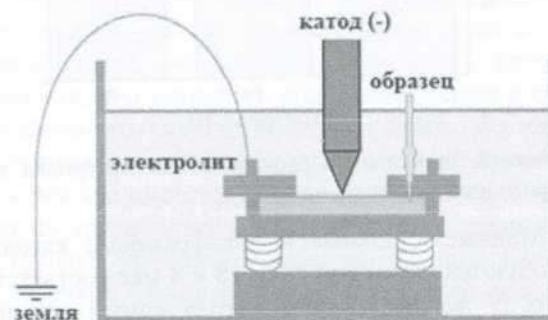


Рисунок 1. Схематическое изображение электроэрозии диэлектриков.

В качестве электродов-инструментов (катодов) были использованы вольфрамовые стержни с коническим или цилиндрическим торцом. Пластины с образцами толщиной 1 мм закрепляли держателями и помещали в ванну с электролитом. К катоду прилагали отрицательный потенциал, а к электролиту – положительный. Выходное напряжение можно регулировать в диапазоне 0–400 В, а максимальный ток до 10 А.

Напряжение в межэлектродном промежутке плавно увеличивали до достижения желаемого режима, чтобы резкая подача не приводила к растрескиванию образца. А частота импульсов регулировалась конденсаторами релаксационного генератора. Требуемая емкость конденсатора (которая определяет частотную характеристику системы) устанавливается перед подачей питания. Демпфирующий механизм под образцом также служит для предотвращения растрескивания.

III. Анализ результатов

В электроэрозии, помимо формы катода, важен выбор материала катода (ЭИ). Выбор наиболее подходящего материала катода зависит от поставленной задачи. В данном случае мы исходили с точки зрения расхода ЭИ. Зависимость расхода ЭИ от материала, из которого он изготовлен, для наиболее часто используемых в электроэрозии материалов показана на рис. 2.

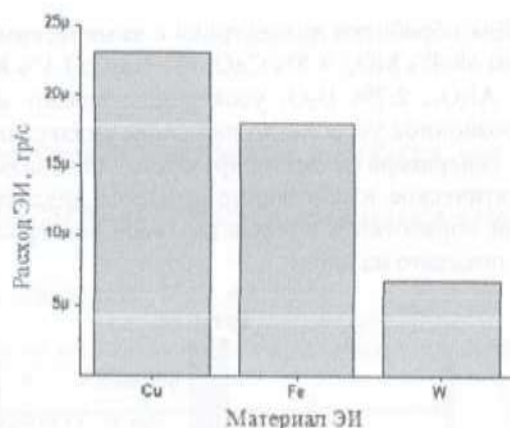


Рисунок 2. Зависимость расхода ЭИ от материала, из которого изготовлен катод.

Медные, стальные и вольфрамовые катоды расходуются примерно с 23, 18 и 8 мкг соответственно. У вольфрамового катода самый низкий расход материала, он обладает хорошей твердостью. Поэтому в дальнейшем в экспериментах по прошивке диэлектриков мы использовали именно вольфрамовые ЭИ. Но какой бы твердостью не обладал материал катода проблема изнашивания ЭИ остается. Контроль износа электродов – основная проблема для достижения хорошей точности и размера обработки.

Поэтому форма и изнашивание ЭИ имеют важное значение при обработке деталей. Значимость формы и изнашивания зависит от поставленной задачи. Если необходимо контролировать точность и хорошую шероховатость, то требования к форме и износу ЭИ очень высокие. Если пренебречь качественными параметрами, но нужна высокая скорость обработки, то требования к форме катода будут другие. Н-р, при электроэрозионной обработке канавок электроды квадратной и прямоугольной формы обеспечивают лучшую производительность, высокую точность, хорошую шероховатость и стабильность обработки [14]. А электроды с заостренными поверхностями крайне неэффективны в этом случае, так как края электродов сильно изнашиваются, и точность быстро уходит из-под контроля. Поскольку в нашем случае стоит задача повысить скорость удаления материала в зависимости от формы катода, будем сравнивать результаты, связанные со сплошной и заостренной формами поверхности ЭИ.

Обычно для прошивки диэлектриков в электролитах используются катоды с цилиндрическим концом (рис. 3а), так как электроды круглого по-

перечного сечения меньше изнашиваются (затем следует квадрат, треугольник, ромб и фасонные электроды) [15]. Кроме того, у электродов круглого поперечного сечения нет уязвимых острых углов на искрящемся наконечнике. В ходе экспериментов было замечено, что рабочая часть торца катода заостряется (рис. 3б) и становится похожей на конус. При этом скорость прошивки значительно увеличивается.

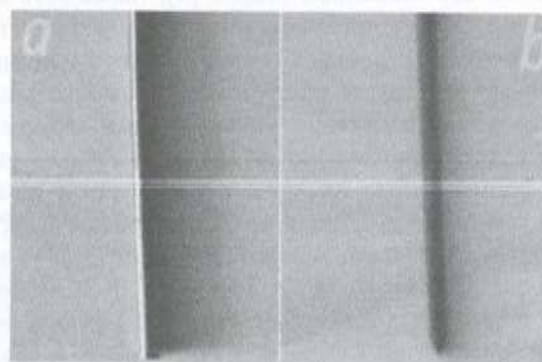


Рисунок 3. Вольфрамовый катод: а) с цилиндрическим торцом, б) с коническим торцом.

Исследования, связанные с влиянием формы катода на MRR, наряду с параметрами разрядов, шероховатостью и точностью обработки, являются немаловажными. Во многих работах исследовались в основном электроды четырех различных форм с постоянной площадью поперечного сечения. Например, методом электроэрозии можно получить фасонные отверстия, т.е. отверстия сложного профиля, но трудно добиться высокой точности. Эти сложные геометрические формы получают электродами с квадратной, круглой, прямоугольной поверхностями поперечного сечения, которые удаляют материалы с разной эффективностью. Следует отметить, что нет реального комплексного решения оптимальных параметров. Повышение одного параметра приводит к понижению другой физической величины процесса обработки. Как правило, повышение скорости съема приводит к понижению шероховатости и точности обработки, и наоборот. Например, в работе [15] авторы заявляют, что для электродов круглой формы MRR будет максимальным (затем следует квадрат, треугольник, ромб и фасонные электроды).

Также следует отметить, что влияние формы электрода на шероховатость поверхности незначительно. Тем не менее, электрод круглой формы

обеспечивает более гладкую поверхность (затем следует квадрат, треугольник, ромб и фасонные электроды). Поэтому в экспериментах мы решили использовать катоды круглого поперечного сечения, т.е. ЭИ с заостренным (коническим) и цилиндрическим торцом.

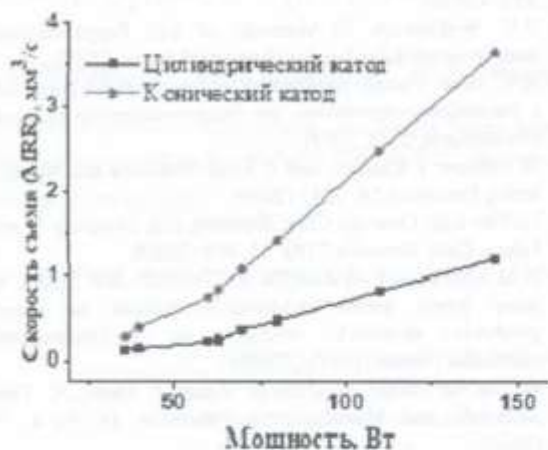


Рисунок 4. Зависимость MRR диэлектрика от мощности в водном электролите NaCl.

Как хорошо видно из рис. 4, зависимость MRR от входной мощности во всех случаях имеет нарастающий характер, и имеется существенная разница между рабочими показателями двух разных форм катодного торца. Кривые, относящиеся к цилиндрической форме торца катода, показывают меньшую скорость съема, чем кривые, полученные с конической формой торца катода. Например, при 36 Вт при использовании катода с торцом конической формы в водных растворах электролитов NaCl величина MRR составляет $0.27 \text{ мм}^3/\text{с}$, а при использовании катода с цилиндрическим торцом примерно в 3 раза меньше и составляет $0.11 \text{ мм}^3/\text{с}$. Аналогичная картина наблюдается при мощности 144 Вт: значение MRR на коническом торце составляет $3.65 \text{ мм}^3/\text{с}$, а на цилиндрическом $1.21 \text{ мм}^3/\text{с}$. Тут наглядное преимущество у катода конусной (заостренной) формы, но, как выше упоминали, в этом случае параметры качества (точность и шероховатость) уходят из-под контроля. Однако существуют методы, когда контроль качества осуществляется не за счет устойчивости геометрической формы (угла и радиуса кромки) электрода, а регулированием и комбинированием электрических параметров, тем самым изменяя характер износа наконечника электрода во время обработки [16]. Такой автома-

тический метод поддержки формы электрода повышает точность электроэрозионной обработки, не влияя на скорость удаления материалов. Но следует отметить, что с изменением размера и структуры обрабатываемой поверхности материала меняются и оптимальные параметры контроля качества.

Как объяснить влияние формы катода на скорость съема материала, полученную в экспериментах (см. рис. 4). Вначале рассмотрим и проанализируем работы авторов [17, 18], которые считают, что смывание продуктов эрозии с обрабатываемого участка повышает MRR. Но на самом деле это работает только в случае металлов, потому что пиролиз жидкого диэлектрика и накопление газообразных продуктов могут привести к остановке процесса обработки. Однако для диэлектриков образование и накопление эродированных частиц в рабочей зоне, наоборот, ускоряет процесс удаления. Это связано с ультразвуковой частотой прерывания разряда между пленкой электролита и вращающимся катодом, что приводит к его наложению на импульсные разряды [15]. Увеличение MRR, в свою очередь, связано с более направленным ударом по образцу, образованным схлопыванием парогазового слоя вокруг конического катода, по сравнению с цилиндрическим. Эта «направленная» кавитация (образование пузырьков с последующим схлопыванием, приводящим к высвобождению большего количества энергии) из-за полномасштабного наложения ультразвука и импульсных разрядов, увеличивает MRR в 3 раза.

IV. Заключение

Таким образом, выявлено влияние формы катодного торца на скорость удаления диэлектрика. Коническая форма катодного торца более производительна и в 3 раза превосходит цилиндрическую форму при обработке диэлектрика электроэрозией в электролите NaCl. Установлено, что возможность развертывания парогазового слоя и более направленное схлопывание парогазового слоя вокруг конического катода создает «направленную» кавитацию и обеспечивает лучшее кавитационное схлопывание пузырьков. Доказано, что полномасштабное наложение кавитации и ультразвука на импульсные разряды при использовании катода с коническим торцом приводит к увеличению производительности.

В целом, показано превосходство коничес-

кого катода над цилиндрическим при электроэрозионной обработке диэлектрика. Предложенная коническая форма катодного торца обеспечивает повышенную скорость удаления диэлектрика без изменения физических параметров разряда.

Метаданние

Influence of the cathode shape on the dielectric removal rate during electrical discharge machining

A.A. Zaripov, H.B. Ashurov

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

The increase in material removal rates and the quality of electrical discharge machining expands the possibilities of full-scale application of dielectric in industry. However, in the existing works, the dependence of the removal rate on the shape of the cathode end is insufficiently disclosed, which is carried out in an improved installation adapted for the electroerosion of dielectrics. It was found that the rate of material removal at using the conical end of the cathode is 3 times higher than on the cylindrical one, and this is a consequence of "directed" cavitation and the imposition of ultrasonic and pulse discharges on it. This article proposes a better shape for the cathode end, providing an increased rate of removal of dielectrics without changing any physical parameters of the discharge.

Keywords: electrical discharge machining (EDM), material removal rate (MRR), conical cathode, cylindrical cathode, electrolytes, bubbles, pulse discharge, cavitation.

Литература (References)

- [1] F.N. Leão. Optimization of EDM fast hole drilling for aerospace applications. (PhD Thesis, 2007).
- [2] Y. Wang. Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing 1744, No.2, 022098 (2021).
- [3] Rao H Ganga. Infrastructure applications of fiber-reinforced polymer composites. Applied Plastics Engineering (William Andrew Publishing, 2017).
- [4] E. Boccardi, F.E. Ciraldo, A.R. Boccaccini. MRS Bulletin 42, No.3, 226 (2017).
- [5] N.M. Abbas, D.G. Solomon, M.F. Bahari. International Journal of Machine Tools and Manufacture 47, No.7-8, 1214 (2007).
- [6] A. Bilal, M.P. Jahan, D. Talamona, A. Perveen. Micro-machines 10, No.1, 10 (2019).
- [7] O. Flaño, I. Ayesta, B. Izquierdo, J. A. Sánchez, & J.M. Ramos. Procedia CIRP 68, 405 (2018).
- [8] S. Plaza, J.A. Sanchez, E. Perez, R. Gil, B. Izquierdo, N. Ortega, I. Pombo. Precision Engineering 38, No.4, 821 (2014).
- [9] G. D'Urso, C. Merla. Workpiece and electrode influence on micro-EDM drilling performance. Precision Engineering 38, No. 4, 903-914 (2014).
- [10] N. Pellicer, J. Ciurana. Journal of Intelligent Manufacturing 22, No.4, 575 (2011).
- [11] E. Bassoli, L. Denti, A. Gatto, L. Iuliano. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 86, No.5, 2329 (2016).
- [12] P.V. Syakhovich. In Materials of XIII Respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (Minsk, 2017).
- [13] A.V. Jurin. Metody rascheta tekhnologicheskikh parametrov i elektrodov-instrumentov pri elektroerozionnoy obrabotke (Avtoreferat, Tula, 2005).
- [14] N. Pellicer, J. Ciurana, and T. Ozel. Materials and Manufacturing Processes 24, 1282 (2009).
- [15] Yuchao Jiaa, Guanxin Chia, Wentong Lia, Zhenlong Wanga, Lijuan Cuia, Procedia CIRP 95, 408 (2020).
- [16] N.Je. Opiok, Ju.V. Vit'ko, Zh.A. Mrochek, Ju.I. Susha. Vliyanie formy tortsa elektroda-instrumenta na skorost' proshivki skvoznykh otverstiy pri elektroerozionnoj obrabotke (Minsk, BNTU, 2020).
- [17] Q. Liu, Q. Zhang, G. Zhu, K. Wang, J. Zhang, C. Dong. Materials and Manufacturing Processes 31, No.4, 391 (2016).
- [18] A.A. Zaripov, H.B. Ashurov. Electronnaya obrabotka materialov 50, No.2, 105 (2014).

Электроэрозионный материал эмириш тезлиги катод шаклининг таъсири

А.А. Зарипов, Х.Б. Ашуров

ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

Материал эмириш тезлиги ва электроэрозионий ишлов бериш сифатининг ошиши диэлектрик-ларни саноатда кенг миқёсда қўлланиш имкониятини яратди. Лекин мавжуд ишлар диэлектрикларнинг электроэрозиyasи учун мос-лаштирилган ва такомиллаштирилган қурилмада амалга оширилувчи эмириш тезлигининг катод учи шаклига боғлиқлигини етарли даражада очиб беролмаган. Конуссимон учли катоддан фойдаланганда цилиндрисимон катодга нисбатан материал эмириш тезлигининг 3 баравар ошиши аниқланган ва бу "йўналтирилган" кавитация ультратовуш ҳамда импульс разрядларининг устма-уст таъсирлари натижасидир. Бу мақолада разряднинг ҳеч қандай параметрларини ўзгартирмасдан, диэлектрикларни юқори тезликда эмирилишини таъминловчи катод учининг энг мақбул шакли тақлиф қилинган.

Калит сўзлар: электроэрозионий ишлов, эмириш тезлиги, конуссимон учли катод, цилиндрисимон катод, электролит, пуфакча, импульсли разряд, кавитация

Разработка акустико-эмиссионной системы для мониторинга состояния гидротехнического сооружения

У.Т. Ашрапов¹, И.И. Садиков¹, Ш.М. Махкамов¹, Б.Б. Мирзаев¹, А.Г. Естифеева²

¹ Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, ул. Хуросон, 1, 100214, Ташкент, Узбекистан

² АО «Гидропроект», ул. Бобура, 20, 100022, Ташкент, Узбекистан

Получена 15.10.2021

* Corresponding author; e-mail ashrapov@inp.uz, Phone: +98712893118, Fax: ++98712893118

В работе приведены исследования по разработке, изготовлению, градуировке и испытанию акустико-эмиссионной (АЭ) системы для неразрушающего контроля и мониторинга состояния бетонных конструкций гидротехнических сооружений. АЭ система содержит: четыре АЭ пьезодатчика, процессорный блок, состоящий из промышленного компьютера, модуля счетчиков СЧМ-16 и программного обеспечения для сбора и обработки АЭ данных, клавиатуры и монитора. Проведена градуировка пьезоэлектрического детектора АЭ системы на полосе частот от 45 кГц до 75 кГц и от 95 кГц до 125 кГц по АЭ спектру дефектообразования в образце монокристаллического кремния, гамма-облученного источником ионизирующего излучения ^{60}Co дозой $\geq 1 \times 10^8$ Рад. Проведены лабораторные испытания АЭ системы на бетонных стендах и получены АЭ спектры трещинообразования. При помощи АЭ системы определены трехмерные координаты x, y, z развивающейся трещины в бетонных образцах.

Ключевые слова: пьезодатчик, системный блок, блок анализа данных, бетонный стенд, трещина, АЭ спектр.

The paper presents the results of research on the development, manufacture, calibration and testing of acoustic emission (AE) system for non-destructive control and monitoring of the states of concrete structures of hydrotechnical structures. AE system contains four AE piezoelectric sensors, a processing unit, consisting of industrial computer, module of counters SCHM-16, software for collection and processing of AE data, keyboard and monitor. The piezoelectric detector of the AE system was calibrated in a frequency bands from 45 kHz to 75 kHz and from 95 kHz to 125 kHz according to the obtained AE spectrum of defect formation in a sample of monocrystalline silicon gamma-irradiated by ionizing radiation source ^{60}Co with dose of $\geq 1 \cdot 10^8$ Rad. Laboratory tests of acoustic emission systems on concrete stands was conducted and the AE spectra of cracking were obtained. Using the AE system the three-dimensional coordinates x, y, z of developing cracks in concrete blocks are determined.

Keywords: piezosensor, system unit, data analysis unit, concrete stand, crack, AE spectrum.

DOI: <https://doi.org/10.52304/v23i3.270>

1. Введение

В Узбекистане эксплуатируются свыше 60 гидротехнических сооружений (ГТС). С течением времени основная часть элементов ГТС изнашивается, что требует пристального внимания и воз-

никает острая необходимость комплексного мониторинга их безопасного состояния. Обеспечение безопасной и надежной работы ГТС является важнейшей задачей, направленной на обеспечение экономической, социальной и экологической

безопасности в глобальном масштабе. Поэтому проведение научных исследований по разработке методов и приборов по мониторингу состояния ГТС приобретает актуальное значение.

II. Описание объекта и методов исследования

Акустико-эмиссионный (АЭ) метод является высокочувствительным методом неразрушающего контроля для определения трещин в металлических и бетонных конструкциях [1, 2]. В бетонном объекте ГТС источниками акустической эмиссии являются локальные области, в которых при образовании и росте трещины происходит динамическая перестройка структуры материала в виде пластической деформации и фазовых превращений с образованием АЭ сигналов [3].

Цель исследования – разработка, изготовление, градуировка и испытание АЭ системы для определения трехмерных координат развивающихся дефектов и трещин в бетонных конструкциях гидротехнических сооружений.

АЭ система содержит: четыре АЭ пьезодатчика (ПАЭ), процессорный блок (компьютер, модуль счетчиков СЧМ-16, программное обеспечение для сбора и обработки АЭ данных, клавиатуру) и монитор (рис. 1).



Рисунок 1. Функциональная схема АЭ системы: ПАЭ (пьезодатчики) №1, №2, №3, №4, процессорный блок с модулем счетчика СЧМ-16, монитор.

III.1. Разработка и изготовление пьезодетектора АЭ системы

В АЭ системе чувствительным элементом ПАЭ является поляризованная пьезокерамика ЦТС-19 – твердый раствор титаната свинца и цирконата свинца с общей формулой $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Принцип работы ЦТС-19 основан на пьезоэлектрическом эффекте, заключающемся в преобразовании механических колебаний в электрические [4]. Основные физические характеристики ЦТС-19, полученные экспериментальным

путем по методике, описанной в работе [5], приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные физические характеристики пьезокерамики типа ЦТС-19.

Физические характеристики пьезокерамики ЦТС-19	Значения
Частотная постоянная, k_b , кГц·мм	1650
Плотность, 10^3 кг/м ³	7.40
Пьезомодуль, 10^{-12} Кл/Н: d_{33} , d_{31}	250, 120
Диэлектрическая проницаемость ϵ_{33} , 10^{-11} ф/м	1551
Коэффициент электромеханической связи k_{33}	0.4
Пьезоконстанта e_{33} , Кл/м ²	16
Пьезоконстанта деформации h_{33} , 10^9 В/м	12
Модуль Юнга E , 10^{11} Па	0.7
Коэффициент Пуассона	0.33

Экспериментально определено, что для изготовления чувствительного элемента ПАЭ наиболее целесообразным является использование пьезокерамики ЦТС-19 в форме диска ($\varnothing=16$ мм, $h=8$ мм), который обеспечивает резонансный режим работы ПАЭ при увеличении амплитуды АЭ сигналов при наиболее высокой чувствительности $\sim 1.0 \times 10^{-3}$ В/Н.

Рабочую частоту ПАЭ выбирали, исходя из условий шумов и затухания АЭ сигнала в исследуемом бетонном объекте. Коэффициент электроакустического преобразования ПАЭ не меняется более чем на 3 дБ в измеряемом диапазоне температур. Разброс коэффициентов преобразования ПАЭ для партии преобразователей, используемых при контроле бетонного объекта, не превышает 3 дБ. Максимальная длина коаксиального кабеля, соединяющего предусилитель с АЭ системой, составляет 150 м, потеря сигнала в кабеле не превышает 1 дБ на 30 м длины кабеля, а электрическая емкость не превышает 30 пФ/м.

В АЭ системе внешние помехи обусловлены электромагнитными воздействиями непосредственно на элементы электронной аппаратуры ПАЭ и пьезокерамику, а также мешающими акустическими и механическими воздействиями на бетонный объект и ПАЭ. Для подавления мешающих акустических помех использовали их отличие от

регистрируемых сигналов по спектральным, амплитудным и временным характеристикам. В АЭ системе используется регистрация сигналов по амплитудному анализу, который из общего сигнала позволяет легко подавить (срезать) ложные сигналы дискриминатором, объединенным с предварительным усилителем. Поскольку окружающий шум ограничен сверху частотами порядка 50–100 кГц [6], устранение низкочастотных составляющих позволило существенно ограничить прохождение на регистратор ложных сигналов, связанных с шумами.

С распространением АЭ сигнала на расстояние сильно уменьшается высокочастотная составляющая АЭ сигнала, что было учтено при выборе полосы пропускания предварительного усилителя, т.е. была выбрана полоса пропускания АЭ сигнала в интервале частот от 100 кГц до 500 кГц. Если пьезокерамика нагружена на активное сопротивление усилительного каскада $R_{вх}$, то дисперсия шума устраняет пропорционально активную составляющую импеданса электрической цепи из параллельно включенных $Z_{ш}$ и $R_{вх}$.

При малых по сравнению с $\operatorname{Re}[Z_{ш}(\omega)]$ значениях входного сопротивления усилителя среднеквадратичное значение шумового напряжения на его входе пропорционально $\sqrt{R_{вх}}$, а напряжение сигнала – R . Поэтому стремились повысить входное сопротивление усилителя до значения ~ 2 МОм, при этом шунтированием пьезокерамики входной цепью усилителя можно было пренебречь, т.к. среднеквадратичные значения уровня шума, приведенного к входу предварительного усилителя, при полосе пропускания в сотни кГц составляют порядка единиц микровольт.

С учетом указанных выше требований был разработан предварительный усилитель АЭ сигнала с использованием во входном каскаде малошумящей микросхемы КР544УД2. Усиленный по напряжению АЭ сигнал пропусклся через фильтр, имеющий полосу пропускания от 45 кГц до 300 кГц, и дополнительно усиливался с помощью усилителя, собранного на микросхеме типа КР544УД2. С выхода усилителя сигнал подается на вход дискриминатора, выполненного на микросхеме КР544СА3.

Технические характеристики предусилителя ПАЭ показаны в табл. 2.

Таблица 2. Технические характеристики предусилителя ПАЭ АЭ дефектоскопа.

Наименование показателя	Значение
Коэффициент усиления	60 дБ
Полосовой фильтр	95кГц–125кГц 45кГц–75кГц
Напряжение питания	± 12 В
Потребляемый ток	+40 мА
Неравномерность АЧХ в пределах частотного диапазона, не более	± 3 дБ
Ослабление сигнала при расстройке на октаву относительно граничных частот, не менее	30 дБ
Эффективное значение напряжения собственных шумов, не более	5 мкВ

Конструкционная схема пьезодетектора ПАЭ показана на рис. 2.

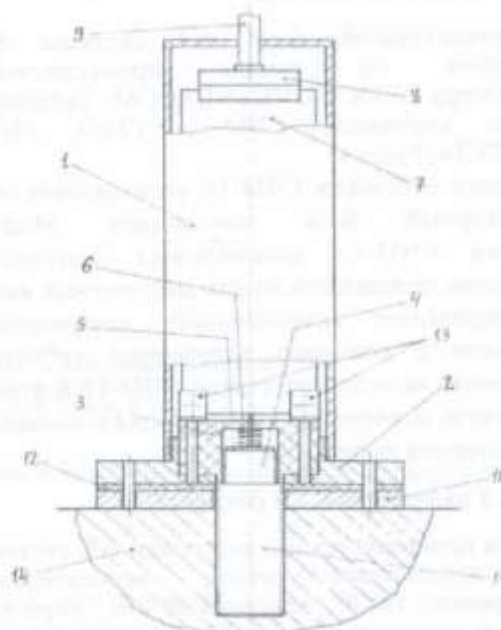


Рисунок 2. Конструкционная схема пьезодетектора ПАЭ: 1 – корпус; 2 – диск-основание; 3 – электроизоляционная втулка; 4 – пьезоэлемент; 5 – диск токопроводящего стержня; 6 – пружина; 7 – плата электроники для микросхем предварительного усилителя, дискриминатора и формирователя импульсов; 8 – разъем; 9 – кабель; 10 – фланец крепежного элемента; 11 – резьбовая шпилька крепежного элемента; 12 – резиновая прокладка; 13 – уголок; 14 – бетонный объект ГТС.

В АЭ системе дискриминатор нижнего уровня имеет регулируемый порог и отсекает шумы предусилителя, а также преобразует синусоидальный сигнал в импульсный, а формирователь импульсов обеспечивает формирование выходных импульсов с длительностью 2 мксек. Усилитель и дискриминатор смонтированы на печатной плате, размещенной непосредственно внутри корпуса пьезодатчика. Электрическое питание (± 12 В) предварительного усилителя с дискриминатором осуществляется от отдельного блока питания. Выходной сигнал с ПАЭ передается через блок преобразования в компьютер.

ПАЭ АЭ системы крепится на объект бетонной конструкции при помощи стационарного цилиндрического звукопровода ($L=50$ мм, $\varnothing=20$ мм) с фланцем ($\varnothing=65$ мм).

II.2. Разработка и сборка процессорного блока АЭ системы

Процессорный блок АЭ системы был разработан на основе промышленного компьютера PEAK 602VL (NEXCOM, Тайвань) и модуля счетчиков СЧМ-16 (ЗАО «НПЦ «АСПЕКТ», Россия).

Плата счетчиков СЧМ-16 устанавливается в процессорный блок компьютера. Модуль счетчика СЧМ-16 подсчитывает количество импульсов, пришедших на каждый счетный канал, или определяет интенсивности поступающих импульсов с помощью встроенных таймеров. Управление модулем счетчиков СЧМ-16 и чтение результатов накопления производится с помощью компьютерной программы.

II.3. Градуировка АЭ системы

Для предварительной настройки АЭ системы был использован метод относительной градуировки ПАЭ, основанный на коррозии металлов под напряжением [7].

В работе [8] описан процесс коллективного отрыва дислокаций от точки закрепления, который сопровождается образованием АЭ сигналов. В работе [9] показано, что при гамма-облучении в кремнии формируется ячеистая микроструктура, которая в интервале дозы 10^6 – 10^9 Рад становится нестабильной, и после прекращения облучения определенное время излучает АЭ волны. Для градуировки АЭ системы были использованы образцы монокристаллического кремния в форме призматических стержней с размерами $1.0 \times 3.0 \times 35$ мм и $1.2 \times 4.1 \times 28.7$ мм, которые облучали гамма-

квантами источника ионизирующего излучения (ИИИ) Со-60 на гамма-установке ИЯФ АН РУз при поглощенных дозах $\geq 1 \times 10^8$ Рад. Образцы кремния после проведения гамма-облучения фиксировали на пьезодетекторе ПАЭ АЭ системы и измеряли АЭ спектр дефектообразования [10]. АЭ спектр гамма-облученного монокристаллического кремния дозой $\geq 1 \times 10^8$ Рад показан на рис. 3.

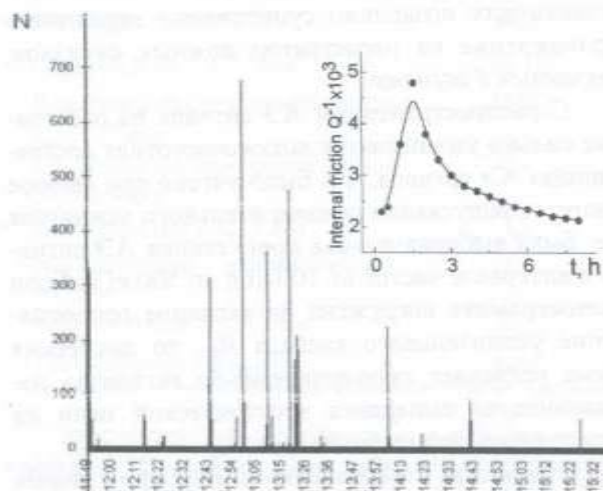


Рисунок 3. Акустико-эмиссионный спектр гамма-облученного образца кремния дозой $\geq 1 \cdot 10^8$ Рад. N – число импульсов в секунду. На вставке показана временная зависимость внутреннего трения (Q^{-1}) гамма-облученного образца кремния дозой $\geq 1 \times 10^8$ рад.

В гамма-облученном образце монокристаллического кремния в течение длительного времени возникают АЭ сигналы, которые регистрируются ПАЭ, использованного нами для настройки АЭ системы [11].

III. Описание и анализ результатов

Экспериментальные исследования детектирования АЭ сигналов трещинообразования в образцах бетонных стенов проводили в лабораторных условиях. В качестве образцов стенов использовали бетонные блоки размерами $380 \times 130 \times 50$ мм. Каждый бетонный образец содержал 3 отверстия ($\varnothing=40$ мм), расположенных на одной половине бетонного блока, а на второй половине бетонного блока были установлены ПАЭ (рис. 4). Для создания источника АЭ в данных образцах использовали сухие деревянные бруски ($\varnothing=40$ мм, $h=55$ мм), которые были

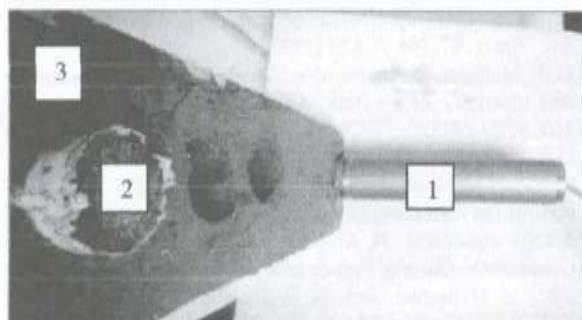


Рисунок 4. Образец бетонного стенда (3), ПАЭ АЭ системы (1) и деревянный брусок (2).

плотно установлены в отверстия бетонного блока и погружались в воду. Впитывание влаги сухими деревянными брусками приводило к их набуханию и, вследствие этого, к деформированию бетонного блока (рис. 4), сопровождавшемуся трещинообразованием и возникновением АЭ сигналов, которые регистрируются ПАЭ АЭ системы, а на мониторе компьютера возникает АЭ спектр трещинообразования (рис. 5).

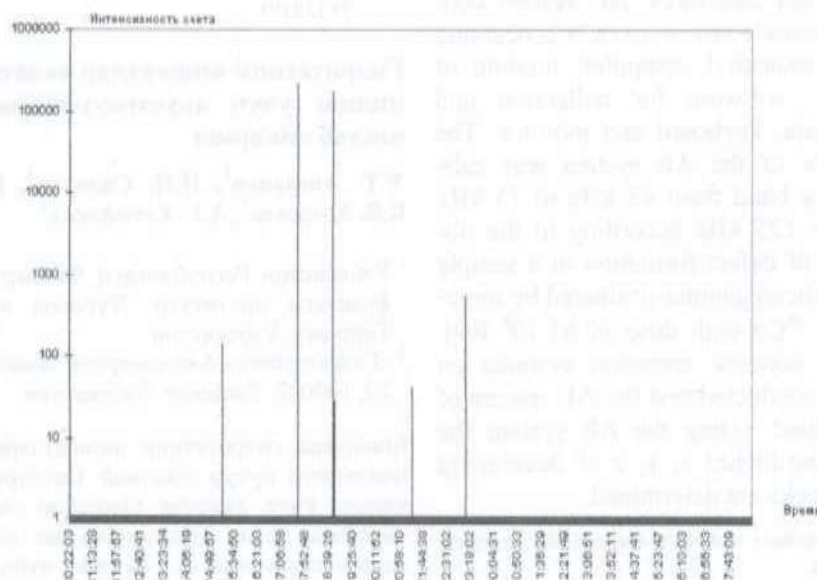


Рисунок 5. Акустико-эмиссионный спектр образования трещины в бетонном образце в режиме реального времени.

Для АЭ системы была разработана компьютерная программа по определению координат x , y , z развивающейся трещины в бетонных образцах, а также были проведены предварительные испытания по определению координат x , y , z развивающейся трещины в бетонном образце [8].

IV. Заключение

Разработан и изготовлен опытный образец высокочувствительной АЭ системы с пьезодатчиками ПАЭ, имеющий коэффициент усиления 58 дБ, полосу пропускания от 45 КГц до 300 КГц, регулируемый уровень дискриминации 1–50 мВ. Процессорный блок имеет модуль счетчиков

СЧМ-16 для сбора и анализа АЭ данных. Получены АЭ спектры трещинообразования в образцах бетонных стендов. Разработана компьютерная программа для определения координат x , y , z развивающейся трещины в бетонных образцах.

Благодарности. Работа была выполнена при финансовой поддержке проекта ГНТП ФА-А14-Ф070.

Авторы выражают благодарность Т. Хайдарову и Ю.Н. Каримову за помощь при проведении экспериментальных исследований и обсуждение результатов.

Метаданни

Development of an acoustic emission system for monitoring the states of hydrotechnical structure

U.T. Ashrapov¹, I.I. Sadikov¹, S.H.M. Makhkamov¹, B.B. Mirzaev¹, A.G. Estifeeva²¹Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Khurasan st., 1, 100214, Tashkent, Uzbekistan²JSC "Hydroproject", Bobur st. 20, 100022, Tashkent, Uzbekistan

The paper presents the results of research on the development, manufacture, calibration and testing of acoustic emission (AE) system for non-destructive control and monitoring of the states of concrete structures of hydrotechnical structures. AE system contains the four AE piezoelectric sensors, a processing unit, consisting of industrial computer, module of counters SCHM-16, software for collection and processing of AE data, keyboard and monitor. The piezoelectric detector of the AE system was calibrated in a frequency band from 45 kHz to 75 kHz and from 95 kHz to 125 kHz according to the obtained AE spectrum of defect formation in a sample of monocrystalline silicon gamma-irradiated by ionizing radiation source ^{60}Co with dose of $\geq 1 \cdot 10^8$ Rad. Laboratory tests of acoustic emission systems on concrete stands was conducted and the AE spectra of cracking were obtained. Using the AE system the three-dimensional coordinates x , y , z of developing cracks in concrete blocks are determined

Keywords: piezosensor, system unit, data analysis unit, concrete stand, crack, AE spectrum

Литература (References)

- [1] Y. Tinghu and E.J. Barry. Acoustic emission testing on large structures. *Mesurement+Control* **37**, 168 (2004).
- [2] L.A. Oglezneva. Comparative characteristics of acoustic emission systems. *Bulletin of Science of Siberia* **1**, 211 (2011).
- [3] S. Ranganayakulu, B. Samrat Goud, P. Sastry, B. Ramesh Kumar. Calibration of acoustic emission system for materials characterization. *Universal Journal of Materials Science* **3**, №4, 62 (2015).
- [4] I.A. Glozman. *Piezoceramic* (Energiya, Moscow, 1972).
- [5] V.M. Baranov. Acoustic measurements in nuclear power engineering (Energoatomizdat, Moscow, 1990).
- [6] V.M. Baranov, A.I. Gritsenko et al. Acoustic diagnostics and control at the enterprises of the fuel and energy complex (Nauka, Moscow, 1998).
- [7] V.M. Baranov, T.V. Gubina. About calibration of acoustic emission equipment. *Defectoscopy* **5**, 91 (1988).
- [8] F.R. Breckenridge, G.E. Tschiegg, M. Greenspan. Acoustic emission: some application of Lamb's problem. *J. Acoust. Soc. Amer.* **57**, No. 3, 626 (1975).
- [9] G.A. Malygin, Processes of self-organization of dislocations and plasticity of crystals. *Advances in Physical Sciences* **169**, 979 (1999).
- [10] U.T. Ashrapov, G.R. Alimov, K.D. Salyamova, A.G. Estifeeva. Development of an acoustic emission system to control the formation of cracks in concrete structures of hydraulic structures. II All-Russian Scientific and Practical Conference. Current Trends and Prospects for the Development of Hydrometeorology in Russia. ISBN 978-5-9624-1747-9 107 (Russia, Irkutsk State University, 2019)
- [11] T. Khaydarov, I.Kh. Abdukadyrova, Yu.N. Karimov, U.T. Ashrapov. Ispol'zovanie signala akusticheskoy emissii obлучennogo kremniya dlya nastroyki defektoskopov v stroitel'noy tekhnike. *Nanotekhnologii v stroitel'stve* **2**, No.5, 74 (2010)

Гидротехник иншоатлар ҳолатини мониторинг қилиш учун акустик-эмиссион системасини ишлаб чиқариш

У.Т. Ашрапов¹, И.И. Садиков¹, Ш.М. Махкамов¹, Б.Б. Мирзаев¹, А.Г. Естифеева²¹ Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Ядро физикаси институти, Хурсон кўчаси, 1, 100214, Тошкент, Ўзбекистон² «Гидропроект» Акционерлик Жамияти, Бобур кўчаси, 20, 100022, Ташкент, Ўзбекистон

Мақолада гидротехник иншоатлари бетон конструкцияларини путур етказмай текшириш ва мониторинг қилиш учун акустик эмиссион системасини ишлаб чиқариш, яшаш, градуировкаlash ва синаш тадқиқотлари келтирилган. АЭ система қуйидагилардан таркиб топган: 4 дона АЭ пьезодатчиклари, процессор блоки, санаот компьюттери, СЧМ-16 ҳисоблаш модули ва АЭ кўрсаткич-ларини йиғиш ва қайта ишлаш учун программа таъминоти, клавиатура ва монитор. АЭ системасининг пьезоэлектрик детекторини градуировкаси 45 кГц дан 75 кГц гача ва 95 кГц дан 125 кГц гача частоталар оралиғида монокристалл кремнийни гамма-нурлари дозаси $\geq 1 \cdot 10^8$ Рад бўлган ^{60}Co ионлаштирувчи нур манбаси билан нурлатишда дефектлар ҳосил бўлиш жараёнининг АЭ спектрини ўлчаш ёрдамида калибровка қилинди. Лаборатория шароитида АЭ системасини бетонли стендларда синаш ишлари бажарилди ва ёриқлар ҳосил бўлишининг АЭ спектрлари олинди. АЭ системаси ёрдамида бетон блоклари намуналаридаги ёриқлар ҳосил бўлишини x , y , z координаталари аниқланди.

Калит сўзлар: пьезодатчик, процессор, блок анализа данных, бетон конструкциялари, ёриқлар, АЭ спектри