Uzbek Journal of Physics
Volume 21 2019 Number 6

СОДЕРЖАНИЕ

С.С. ИСХАКОВА, У. ХАСАНОВ, У.Х. РАСУЛЕВ, А.С. ХОЛМАТОВ. Термодесорбционная спектрометрия: обнаружение и анализ следовых количеств синтетических каннабиноидов – производных индола и индазола, в курительных смесях 343

И.М. САЙДУМАРОВ, Д.Т. УСМАНОВ. Определение коэффициентов диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул азотистых оснований и термодесорбции ее продуктов …….. 351

М. КАРИМОВ, У. КУТЛИЕВ, М. ОТАБОЕВ. Исследование дефектной поверхности InP(001) методом малоэнергетического рассеяния ионов …… 356

У.К. МАХМАНОВ, А.М. КОХХАРОВ, С.А. БАХРАМОВ, Д. ЭРТС. Тонкие органические пленки на основе фрактальных наноразмерных агрегатов фуллерена C_{60} на поверхности подложки ….. 362

А.А. ШЕРНИЯЗОВ, М.З. ИСМАИЛОВ, Г.А. ХАЛИКОВ, Ш.Д. ПАЙЗИЕВ. Эффективный Ce:Nd:YAG лазер с солнечной накачкой и линзой Френеля …… 370

С.З. МИРЗАЕВ, Ф.Р. АХМЕДЖАНОВ, В.Н. АВДИЕВИЧ, Ж.О. КУРБАНОВ. Фотоупругие свойства кристаллов молибдата свинца, легированных примесями натрия и неодима …… 375

Б.М. АБДУРАХМАНОВ, М.Ш. КУРБАНОВ, У.М. НУРАЛИЕВ. Области применения микрокремнезема, образующегося при производстве кремния и кремнистых сплавов ……... 380

У.А. ЁКУБОВ, О.В. ТРУНИЛИНА, Б.А. АЛЛАЕВ, Ш.Э. КУРБАНБАЕВ, С.З. МИРЗАЕВ. Технология повышения прочности бетона для опорных конструкций в сооружениях креплений солнечных батарей ……. 386

Б.М. АБДУРАХМАНОВ, А.Л. КАДЫРОВ. Опыт получения вторичного литого поликристаллического кремния и полупроводниковых приборов на его основе ……... 391

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ …… 397

Uzbek Journal of Physics

Volume 21 2019 Number 6

CONTENTS

S.S. ISKHAKOVA, U. KHASANOV, U.KH. RASULEV, A.S. KHOLMATOV. Thermal desorption spectroscopy: detection and analysis of negligible quantities of synthetic cannabinoids, indole and indazole derivatives, in smoking mixtures 343

I.M. SAIDUMAROV, D.T. USMANOV. Determination of coefficients of dissociative surface ionization of multiatomic molecules of nitrous bases and thermal desorption of its products …….. 351

M. KARIMOV, U. KUTLIEV, M. OTABOEV. Investigation of defect InP(001) surface by the method of low energy ion scattering …… 356

U.K. MAKHMANOV, A.M. KOKHKHAROV, S.A. BAKHRAMOV, D. ERTS. Thin organic films based on fractal nanosized aggregates of fullerene C_{60} on the substrate surface …….. 362

A.A. SHERNIYOZOV, M.Z. ISMAILOV, G.A. KHALIKOV, SH.D. PAYZIYEV. An efficient solar-pumped Ce:Nd:YAG laser with Fresnel lens …….. 370

S.Z. MIRZAEV, F.R. AKHMEDJANOV, V.N. AVDIEVICH, J.O. KURBANOV. Photoelastic properties of lead molybdate crystals doped by sodium and neodymium impurities …….. 375

B.M. ABDURAKHMANOV, M.SH. KURBANOV, U.M. NURALIEV. Application field of microsilica formed in production of silicon and siliceous alloys…….. 380

U.A. YOKUBOV, O.V. TRUNILINA, B.A. ALLAEV, SH.E. KURBANBAEV, S.Z. MIRZAEV. Concrete strength increasing technology for the solar panel base ……. 386

B.M. ABDURAKHMANOV, A.L. KADYROV. Experience of receipt of secondary cast polycrystalline silicon and semiconductor devices on the basis on it …… 391

INFORMATION FOR AUTHORS …… 397

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.343-350

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ: ОБНАРУЖЕНИЕ И АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАННАБИНОИДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА И ИНДАЗОЛА, В КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ

С.С. Исхакова, У. Хасанов, У.Х. Расулев, А.С. Холматов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А. Арифова АН РУз, Ташкент, Узбекистан; saidais@mail.ru

(Получена 18.10.2019)

Мақолада турли ўсимлик сомонлари асосида таркибида индазол ва индол ҳосилалари мусодара этилган синтетик каннабиноидли чекилувчи аралашмалар ва толқонларнинг сиртий ионлашув термодесорбциявий ва хромато-масс-спектрометрик тадқиқот натижалари келтирилган. Ҳаво атмосфераси шароитида намуналарнинг термодесорбциявий спектрлари, синтетик каннабиноидларнинг сиртий ионлашуви ва термодесорбциявий характеристикалари, аниқланиш чегаралари ва чекилувчи арашмаларнинг асосини ташқил қилган ўсимлик сомонларининг термодесорбциявий сиртий ионлашув спектрларга таъсири аниқланган. Ионлашув услубининг юқори танловчанлиги туфайли намуналарни хроматографик ажратишсиз таҳлилида синтетик каннабиноидларни юқори ионлашув самарадорлиги (150 К/моль гача) ва аниқланиш чегаралари (0.5 пмоль дан) топилди. Термодесорбциявий спектрларда аниқланган индол ва индазол ҳосилаларининг максимал сублимация температураларининг T_{max} нинг ҳар бир синфга хослиги ва уларнинг кескин фарқи (60ºС) намунадаги синтетик каннабиноиднинг қайси синфига тегишли эканини осон таҳлил қилиш имконини беради.

В работе представлены результаты термодесорбционных поверхностно-ионизационных спектрометрических и ГХ/МС исследований синтетических каннабиноидов – производных индола и индазола, конфискованных в виде порошков и курительных смесей на различных растительных матрицах. В условиях атмосферы воздуха получены термодесорбционные профили, определены поверхностно-ионизационные и термодесорбционные характеристики молекул синтетических каннабиноидов, пределы обнаружения и влияние растительной матрицы на термодесорбционные поверхностно-ионизационные спектры курительных смесей. Установлены высокие эффективности ионизации синтетических каннабиноидов (до 150 К/моль). Пределы обнаружения составляют от 0.5 пмоль при анализе экстрактов без предварительного хроматографического разделения благодаря высокой селективности метода. Определенные по термодесорбционным спектрам характерности максимумов температур сублимации T_{max} производных индола и индазола, их резкое отличие (60°С) позволяют легко идентифицировать класс синтетического каннабиноида в анализируемом образце.

The results of thermal desorption surface ionization spectroscopy and GC/MS studies of synthetic cannabinoids, indole and indazole derivatives, confiscated in the form of powders and smoking mixtures on various plant matrices are presented. Thermal desorption profiles were obtained under air atmospheric pressure. The surface ionization and thermal desorption characteristics of the synthetic cannabinoid molecules, the detection limits and the effect of the plant matrix on the thermal desorption surface ionization spectra of smoking mixtures were determined. High ionization efficiencies of synthetic cannabinoids (up to 150 K/mol) were established, and the detection limits are from 0.5 pmol when analyzing extracts without preliminary chromatographic separation were received due to the high selectivity of the method. The characteristic of the maximums of sublimation temperatures T_{max} of indole and indazole derivatives determined by thermal desorption spectra, and their sharp difference (60°C) make it easy to identify the class of synthetic cannabinoid in the analyzed sample.

I. ВВЕДЕНИЕ

В конце первого десятилетия нынешнего века в незаконном обороте начали появляться взамен “тяжелых” наркотиков (героин и др.) относительно дешевые новые синтетические наркотические и психотропные вещества [1]. Они активно внедряются на нелегальном рынке в виде травяных курительных смесей (спайсы) и растворов для электронных сигарет, порошков в виде соли для ванн и таблеток, постепенно завоевывая лидирующие позиции. Впоследствии они были объединены под одно название - новые психоактивные вещества (НПВ – New Psychoactive Substances). Несмотря на различие по структуре, они имеют особенность, позволяющую связывать их с каннабиноидными рецепторами CB1 или CB2, присутствующих соответственно в ЦНС и в иммунных клетках человека [2]. Их число в нелегальном обороте росло из года в год, составляя к настоящему времени более 300 наименований, которые представляют 14 химических классов, в основном производных индола и индазола

Идентификация этих соединений вызывает значительные трудности из-за незначительного времени присутствия и постоянного расширения их ассортимента на рынке потребления дизайнерских наркотиков.

Курительные смеси – спайсы с производными индола и индазолана, в незаконном обороте появились первыми на растительных матрицах (корнях алтейки, соломах дамианы, коровяка, ромашки, шалфея) и в виде порошков [3-5]. Для обнаружения и идентификации этих веществ в настоящее время применяются современные ГХ/МС, ЖХ/МС-МС, ВЭЖХ–ВПМС (TOF-MS) и ЯМР методы [4-8].

Развиваемый относительно новый метод ионизации физиологически активных органических соединений – поверхностная ионизация (ПвИ), фундаментальные исследования которой ведутся в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз с 1982 г., не является универсальным методом, но обладает очень высокой селективностью к азотистым основаниям [9]. Синтетические каннабиноиды (СК) – производные индола и индазола, являются азотистыми основаниями, и поэтому следует ожидать высокой эффективности ионизации путем ПвИ.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований аналитических возможностей термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектрометрии (ТДПИС) при обнаружении и идентификации СК в криминальных материалах, а также влияния матрицы на термодесорбционные профили образцов.

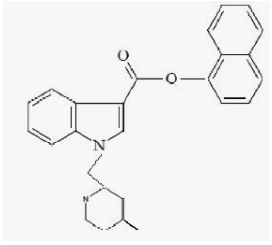
Для валидитации полученных результатов, исследованных методом термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектроскопии, образцы конфискованных порошков и курительных смесей также изучены методом хромато-масс-спектрометрии с ионизацией электронами. Идентификацию синтетических каннабиноидов производили по электронному банку данных спектров NIST.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

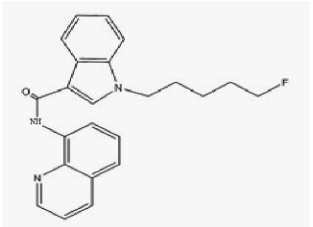
Эксперименты по термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектрометрии проводили с помощью спектрометра “Iskovich-2” . Температура эмиттера – 400°C, скорость потока воздуха – 50 л/час, температурная развертка испарителя была линейной со скоростью 10°C/сек в диапазоне от комнатной до 500°C.

ГХ/МС и ЖХ/МС-МС анализы проводили на хромато-масс-спектрометре ”Agilent” HP-6890/5973N с ионизацией электронами. При ГХ/МС анализе использована капиллярная колонка с 5% полиметилсилоксаном, температура инжектора – 280ºС, температуру печи программировали в интервале 150–200ºС, скорость газа-носителя гелия – 3 мл/мин. При масс-спектрометрии с ионизацией электронами (ЭУ/МС) энергия электронов – 70 эВ, ток эмиссии – 0.8 мА.

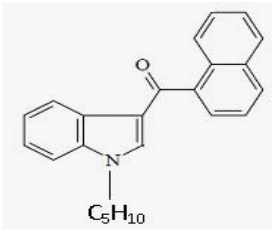
Образцы и пробоподготовка. В экспертной практике правоохранительных органов республики за последние 5 лет были зафиксированы синтетические каннабиноиды в основном в составе курительных смесей. Наряду с курительными смесями, были конфискованы также порошки AM-1220, AB-Chminaca и AB-Fubinaca. В нелегальном обороте наркотиков в последнее время наблюдается уменьшение курительных смесей с СК производных индола, при этом лидирующие позиции занимают смеси с СК производных индазола.



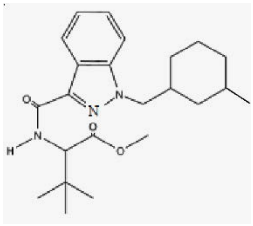
AM-1220



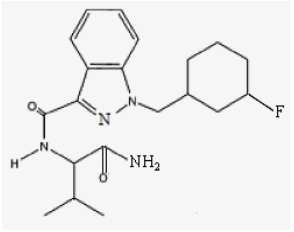
5F-PB-22



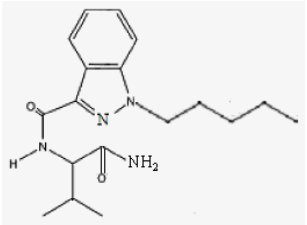
JWH-018



AB-Chminaca



AB-Fubinaca



AB-Pinaca

Рис. 1. Структурные формулы некоторых исследованных синтетических каннабиноидов производных индола и индазола.

В экспериментах в основном использовали растворы микроколичеств образцов конфискованных курительных смесей (спайсов), а также микроколичества конфискованных порошков СК.

20–100 мг образца конфискованных курительных смесей растворяли в 1 мл этанола, ацетонитрила и толуола. Затем фильтровали и 1–3 мкл раствора наносили на испаритель прибора. Наилучшие результаты экстракции достигнуты при применении толуола и ацетонитрила. Обнаружено, что СК эффективно растворяются в этих растворителях. Установлено, что необходимое для этого время составляют минуты (2–5 мин). Дальнейший рост времени выдержки курительной смеси в растворителе приводит к незначительному (≈5–10%) росту тока в термодесорбционном спектре.

В лаборатории для исследования и установления влияния растительных матриц курительных смесей на термодесорбционные спектры из коммерческих

образцов ромашки и шалфея были приготовлены растворы в толуоле, ацетонитриле и этиловом спирте.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Производные индола. Как было сказано выше, из-за отсутствия хроматографически чистых образцов синтетических каннабиноидов в экспериментах использованы конфискованные образцы спайсов с содержанием производных индола NM-2201, AM-1220, 5F-PB-22 и JWH-018, а также микроколичества конфискованного порошка AM-1220.

Термодесорбционные поверхностно-ионизационные спектры синтетических каннабиноидов производных индола 5F-PB-22, JWH-018 и MDMB-Chmica в растворах приведены на рис. 2. Термодесорбционные спектры имеют характерные для каждого вещества температуры максимума T_{max}: 5F-PB-22 (рис. 2а) имеет наиболее высокую температуру максимума среди изученных производных индола (~255–270°C), а наиболее низкую температуру максимума имеют молекулы JWH-018 (~235–250°C), MDMB-Chmica занимает промежуточное положение (~245–260°C).

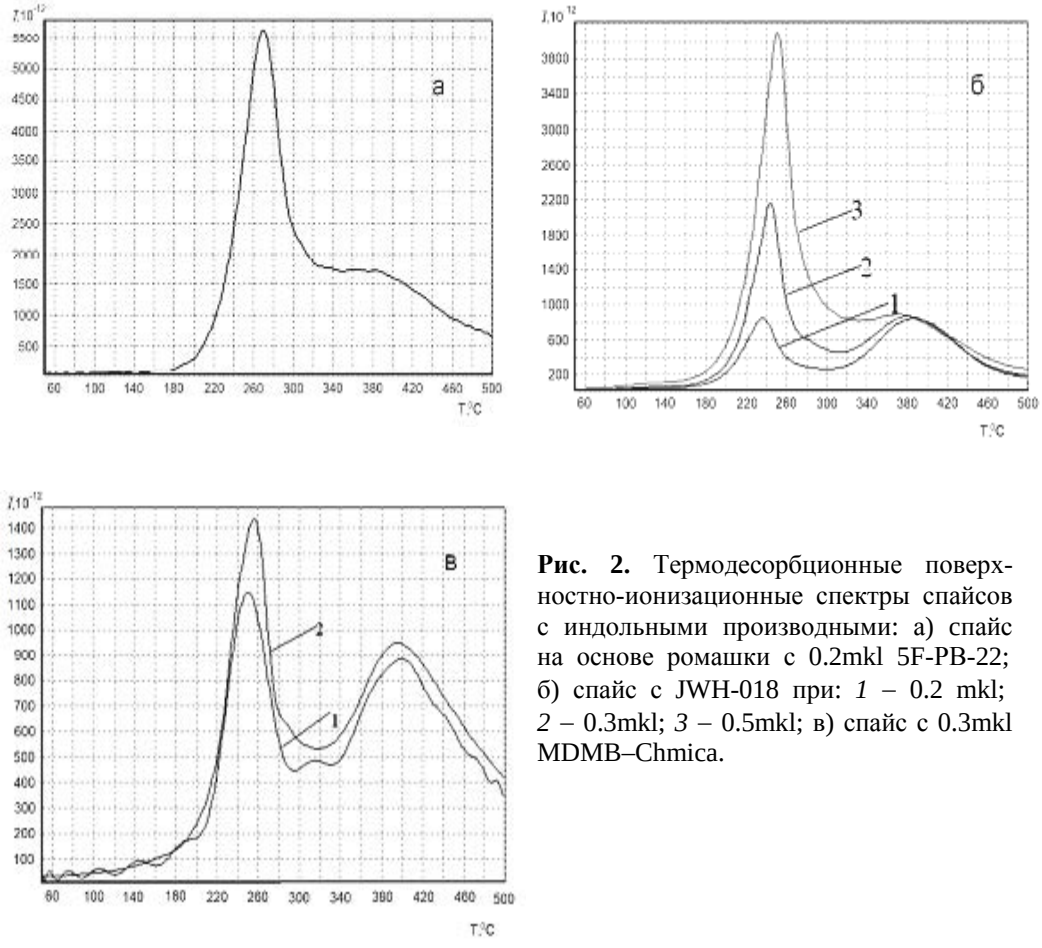


Рис. 2. Термодесорбционные поверхностно-ионизационные спектры спайсов с индольными производными: а) спайс на основе ромашки с 0.2mkl 5F-PB-22; б) спайс с JWH-018 при: *1* – 0.2 mkl; *2* – 0.3mkl; *3* – 0.5mkl; в) спайс с 0.3mkl MDMB–Chmica.

Для каждого вещества температура максимума T_{max} с ростом количества наносимого на испаритель вещества сдвигается в область высоких температур и при изменении количества вещества сдвиг температуры максимума составляет 15–25°C.

Из приведенных ТДПИ спектров видно, что чувствительность регистрации и T_{max} не сильно отличаются от вещества к веществу. ТДПИ спектроскопические исследования синтетических каннабиноидов производных индола в курительных смесях показывают, что их диапазон температуры максимума T_{max} находится при относительно высоких температурах 255–270ºC. Малый внутриклассовый диапазон разницы температур T_{max} (235–270°C) исследованных синтетических каннабиноидов производных индола объясняется их одинаковым характером ионизации путем ПвИ и находится в согласии с установленной эффективностью ионизации путем ПвИ N-N гетероциклических соединений, определяемых физико-химической природой молекул и электроотрицательностью заместителей.

В таблице приведены результаты ТДПИ спектрометрических исследований синтетических каннабиноидов производных индола в курительных смесях. За исключением АМ-1220, кроме температуры максимума T_{max}, другие термодесорбционные характеристики – пределы обнаружения и эффективности ионизации молекул, исследованных синтетических наркотиков не приведены, так как хроматографически чистые образцы не встречались в криминалистической практике. Несмотря на это, ТДПИС исследованиями установлено, что синтетические наркотики в атмосфере воздуха эффективно ионизируются путем ПвИ и температуры максимума характерны для этого класса вещества.

Таблица. ТДПИС характеристики молекул синтетических каннабиноидов – производных индола и индозола.

Вещество	Брутто формула	*M*, моль масса	T_{max}, ºC при 50 нг	Ионизац. эффект. кул/моль	Предел обнаружения, пмоль	ЛДД
*NM-2201	$C_{24}H_{22}NO_2F$	375	272	–	–	–
AM-1220	$C_{26}H_{26}NO_2$	382	265	120	0.5	3.5
*5F-PB-22	$C_{23}H_{21}N_2O_2F$	376	270	–	–	–
*JWH-018	$C_{24}H_{23}NO$	341	250	–	–	–
*MDMB-Chmica	$C_{22}H_{31}N_3O_2$	369	255	–	–	–
AB-Chminaca	$C_{20}H_{28}N_4O_2$	356	200	78	1.5	2.7
AB-Fubinaca	$C_{20}H_{19}N_4O_2F$	366	205	85	1.4	3.0
*ADB-Fubinaca	$C_{21}H_{21}N_4O_2F$	380	210	–	–	–
AB-Pinaca	$C_{19}H_{26}N_4O_2$	342	198	75	1,5	2.6
*ADB-Pinaca	$C_{20}H_{28}N_4O_2$	356	195	–	–	–

* Курительные смеси неизвестной концентрации.

Производные индазола. Серия термодесорбционных спектров синтетических каннабиноидов AB-Chminca и AB-Fubinaca для разных количеств вещества приведены на рис. 3а и 3б. Термодесорбционные спектры индазольных производных имеют характерную температуру максимума в диапазоне T_{max} = 195–215°C. Температуры максимума T_{max} с ростом количества наносимого на

испаритель вещества от 5 до 100 нг сдвигаются в область высоких температур и составляют 15–25°C. Эффективности ионизации путем ПвИ исследованных молекул СК индазольных производных, определенных из ТДПИ спектров, составляют порядка 75–85 К/моль.

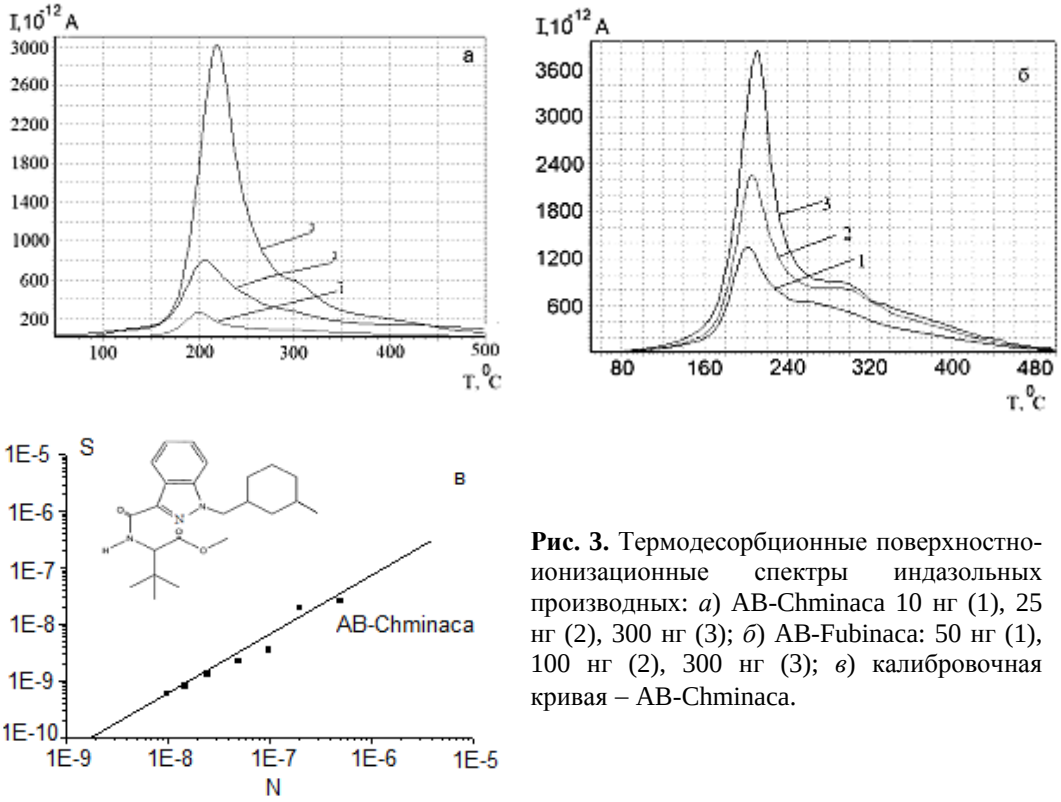


Рис. 3. Термодесорбционные поверхностно-ионизационные спектры индазольных производных: *а*) AB-Chminaca 10 нг (1), 25 нг (2), 300 нг (3); *б*) AB-Fubinaca: 50 нг (1), 100 нг (2), 300 нг (3); *в*) калибровочная кривая – AB-Chminaca.

Пределы обнаружения, определенные по калибровочным кривым (рис. 3), составляют 1.3–1.5 пмоль над уровнем фона. При этом линейно-динамический диапазон составляет 2.5–3.0 порядков величины (см. таблицу). Метод позволяет проводить быстрый (2–3 мин) качественный и количественный анализ СК в биологических образцах и в криминалистических материалах с высокой чувствительностью (от 0.5–1.0 нг/мл), сравнимой с методами ГХ/МС и ВЭЖХ–МС–МС.

ГХ/МС анализ. Для валидитации полученных результатов исследованные методом ТДПИС образцы конфискованных порошков и курительных смесей, содержащие синтетические каннабиноиды, также изучены методом хромато-масс-спектрометрии с ионизацией электронами. Идентификация производилась по банку данных масс-спектров синтетических каннабиноидов NIST. Для примера на рис. 4*а* приведены хроматограммы курительных смесей спайс с содержанием 5F-PB-22 и ADB-Pinaca. Масс-спектры электронного удара курительной смеси с 5F-PB-22 на основе ромашки приведены на рис. 4а и спайса с синтетическим каннабиноидом AB-Chminaca на рис. 4б.

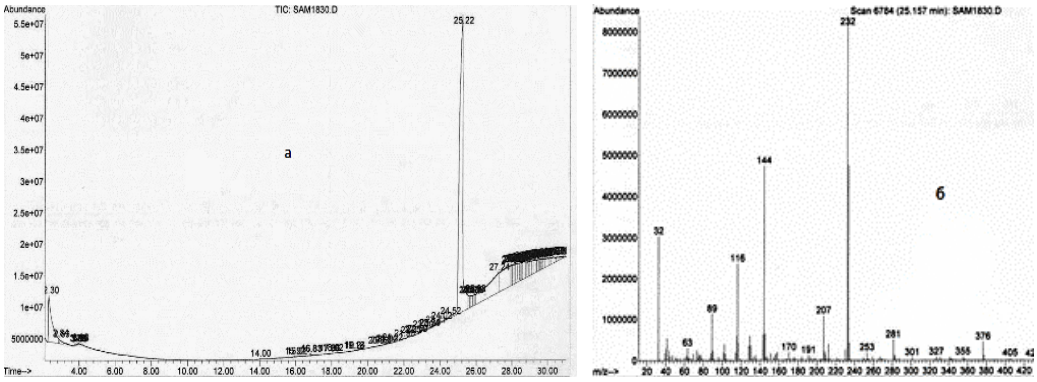


Рис. 4. Хроматограмма и масс-спектры ЭУ (а), курительной смеси спайс на основе ромашки с содержанием синтетического каннабиноида 5F-PB-22 (б).

В хроматограмме (рис. 4а) пик с временами удержания R_t = 25.22 мин соответствует синтетическому каннабиноиду 5F-PB-22 с главной в масс-спектре электронной ионизации линией иона с m/z=232 (рис. 4б).

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодесорбционные поверхностно-ионизационные спектроскопические исследования конфискованных образцов курительных смесей и порошков синтетических каннабиноидов – некоторых производных индола и индазола, а также их сравнение с хромато-масс-спектрометрическими исследованиями показали высокую эффективность ионизации молекул синтетических каннабиноидов путем ПИ. Установлено, что ТДПИ спектры отличаются как по площади, так и по форме спектра и характеризуют их разное происхождение и содержание. Эти результаты подтверждены ГХ/МС исследованиями образцов.

Установлено, что иследованные синтетические каннабиноиды производных индола и индазола отличаются как между собой, так и между классами по температурным максимумам спектров термодесорбции. При этом T_{max} исследованных производных индазола сгруппированы в диапазоне 195–212°C, производные индола в диапазоне 255–270°C. Такое сильное различие T_{max} (60°C) исследованных синтетических каннабиноидов позволяет легко идентифицировать их по классам.

Созданный метод, благодаря высокой селективности к азотистым основаниям, позволяет анализировать курительные смеси без предварительного хроматографического разделения. Установлено, что флаваноиды, содержащиеся в матрицах, путем ПИ ионизуются с меньшей эффективностью (в 10^2–10^3 раз) и не влияют на форму и интенсивность ТДПИ спектров. Результаты свидетельствуют о перспективности разработанной методики для внедрения в практику токсикологических и аналитических лабораторий правоохранительных органов.

Работа выполнена в рамках проекта ФА-Атех-2018-17 Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. EMCDDA. Synthetic cannabinoids in Europe, Europian Monitoring Centre for Drug and Drug Addiction http: //www.emcdda.europa,eu/topics/pods-synthetic-cannabinoids, June, 6, (2015).
2. R.L. Foltz. The cannabinoid receptors (Forensic Science and Medicine, 2007).
3. N. Uchiyama, S. Matsuda, M. Kawamura, D. Wakana, Y. Goda, Forensic Toxicol. **31**, 93 (2013).
4. L.A. Ciolino, Journal of Forensic Sciences **60**, 1171 (2015).
5. Laboratory and Scientific Section, United Nations Office on Drugs and Crime. Recommended methods for the identification and analysis of synthetic cannabinoid receptor agonists in seized materials (Vienna, Austria, UNODC, 2013).
6. В.А. Шевырин, В.П. Мелкозеров, Ю.Ю. Можернин, Бутлеровские сообщения **30**, № 4, 93 (2012).
7. A. Namera, M. Kawamura, A. Nakamoto, T. Saito, M. Nagao, Forensic Toxicol. **33**, 175, (2015).
8. Д.Г. Слащинин, А.И. Перфильева, Е.А. Нестеренко, Бутлеровские сообщения **34**, № 2, 25 (2016).
9. U.Kh. Rasulev and E.Ya. Zandberg, Prog. Surf. Sci. **28**, 181 (1988).

Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№6) 2019 PP.351-355

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИССОЦИАТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ЕЕ ПРОДУКТОВ

И.М. Сайдумаров[1], Д.Т. Усманов[2]

[1]Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан
saidilh@mail.ru
[2]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан
(Получена 11.10.2019)

Юқори вакуумли масс-спектрометрик қурилмасида, деворлари доимо суюқ азот билан совутиб турилувчи «қора камера» дан фойдаланган ҳолда кучланишни бошқариш усули орқали кўп атомли заррачаларнинг оксидланган вольфрам сиртидаги сиртий ионлашиши ва адсорбцияси ўрганилди. Тажриба йўли билан кўп атомли имипрамин, амитриптилин, новокаин, тетраэтиламмоний хлорид ва лидокаин молекулаларининг диссоциатив сиртий ионлашиш натижасида ҳосил бўлган $(CH_3)_2N^+=CH_2$, $(C_2H_5)_2N^+=CH_2$ ва $(C_2H_5)_2N^+C_2H_4$ радикаллар учун сиртий ионлашишнинг асосий тавсифи (ионлашиш коэффициенти β^+) аниқланди.

Адсорбция и поверхностная ионизация многоатомных молекул на поверхности окисленного вольфрама исследованы методами модуляции напряжения с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием «черной камеры», все стенки которой охлаждаются жидким азотом. Экспериментально определена основная характеристика ПвИ, коэффициент ионизации β^+, для радикалов $(CH_3)_2N^+=CH_2$, $(C_2H_5)_2N^+=CH_2$ и $(C_2H_5)_2N^+C_2H_4$ при диссоциативной ПвИ многоатомных молекул имипрамина, амитриптилина, новокаина, тетраэтиламмоний хлорида и лидокаина.

Adsorption and surface ionization of imipramine and amitriptyline on the surface of oxidized tungsten were studied by methods of voltage modulation using a high-vacuum mass spectrometer installed with a "black camera", all the walls of which are cooled by liquid nitrogen. The basic characteristic of surface ionization have been experimentally defined – the ionization coefficient for the radicals $(CH_3)_2N^+=CH_2$, $(C_2H_5)_2N^+=CH_2$ and $(C_2H_5)_2N^+C_2H_4$ for polyatomic molecules of imipramine, amitriptyline, procaine, tetraethylammonium chloride and lidocaine.

К настоящему времени масс-спектрометрически методом повехностной ионизации (ПвИ) исследованы более 500 органических и биоорганических соединений на эмиттерах из различных материалов. Это следующие соединения – амины, гидразины и их производные, включающие различные физиологически активные вещества, четвертичные соли аминов, арсины и фосфины, некоторые ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения, металлоорганика и бензоил содержащие соединения. Установлено, что молекулы органических растворителей (кетоны, альдегиды, спирты, простые углеводороды) и простые газы (H_2, N_2, CO_2, CO, H_2O) практически не ионизуются путем ПвИ.

Среди исследованных классов веществ азотистые основания – амины, гидразины и их производные, ионизуются путем ПвИ наиболее эффективно. Почти каждая вторая – пятая молекула третичных аминов и их производных,

поступающая на поверхность, приводит к десорбции ионов [1]. Установлены основные закономерности и особенности ПвИ азотистых оснований. Сформулированы простые правила образования ионов, позволяющие предсказывать состав ионов в масс-спектрах ПвИ аминов, их производных и оценивать плотности токов ионов. Эти правила основаны на высокой селективности ПвИ к соответствующим потенциалам ионизации исследуемых частиц, на факте образования ионов с насыщенными связями, которые в случае аминов могут быть представлены в виде ионов с четырехвалентным положительно заряженным атомом азота [2].

ПвИ является одним из немногих методов, способных образовать ионы в атмосфере воздуха. При этом, так как путем ПвИ образуются ионы с наименьшей энергией образования, в газовой фазе отсутствуют ионно-молекулярные реакции с переносом заряда. Отсутствие электронов в случае ПвИ исключает возможность дополнительной ионизации молекул в газовой фазе. Поэтому масс-спектры ПвИ, полученные в вакууме и в атмосфере воздуха, практически одинаковы и различаются лишь наличием кластерных ионов, полученных прилипанием к ионам в газовой фазе полярных молекул воды и молекул самих аминов [3].

В соответствии с установленными закономерностями ПвИ органических соединений процесс адсорбции молекул азотистых оснований происходит с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью [2, 4].

Адсорбция и поверхностная ионизация молекулы на поверхности окисленного вольфрама исследованы методами модуляции напряжения с помощью высоковакуумной масс-спектрометрической установки с использованием «черной камеры», все стенки которой охлаждаются жидким азотом.

При изучении ПвИ органических соединений в стационарных условиях было найдено, что молекулы сложного состава могут претерпевать на поверхности нагретого термоэмиттера реакции диссоциации по различным каналам, и в результате образуются вторичные частицы, которые способны ионизоваться с высокой эффективностью ионизации [5].

В данной работе для определения коэффициента поверхностной ионизации гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул азотистых оснований и термодесорбции ее продуктов при адсорбции на поверхности W_xO_y мы использовали метод модуляции напряжения.

Пусть на однородный эмиттер поступает не изменяющийся во времени постоянный поток молекул, на поверхности эмиттера эти молекулы могут частично превращаться в *i*-виды частиц. На рис. 1 показано изменение концентрации и тока во времени, когда на отрезке времени 0–*f* между эмиттером и вытягивающим электродом подается задерживающая ионы разность потенциалов U.

Концентрация ионизируемых частиц, образованных при химических превращениях, возрастает, а при изменении полярности электрического поля ($t = f$) концентрация адсорбированных частиц начинает падать. Поэтому в коллекторной цепи возникает всплеск ионного тока *i*-частиц с последующим уменьшением тока, как показано на рис. 1*в*.

Изменение поверхностной концентрации $N(t)$ определяется уравнением непрерывности

$$dN(t)/dt = \nu - K(T)N(T), \qquad (1)$$

где ν – поток частиц, поступающих на поверхность, T – температура адсорбента или сумма констант скоростей всех гетерогенных процессов, влияющих на поверхностную концентрацию ионизируемых частиц.

Помимо этого, используя метод модуляции напряжения, можно определить одну из важнейших характеристик ПвИ – коэффициент поверхностной ионизации β [6]:

$$\beta = \frac{i_{\max} - i_0}{i_{\max}} = \frac{\Delta i_{\max}}{i_{\max}}. \qquad (2)$$

Как известно, эффективными термоэмиттерами для ПвИ органических молекул являются окислы тугоплавких металлов. Эмиттером (адсорбентом) служила вольфрамовая лента толщиной 10 мкм, длиной 40 мм и шириной 1 мм. Окисление вольфрамовых термоэмиттеров проводили в кислороде воздуха при $P_{O_2} \approx (1-3)\times 10^2$ Па и температуре $T \approx$ 1100 К, поскольку для вольфрамовых эмиттеров сопутствующие кислороду примеси не играют решающей роли. После высокотемпературного отжига текстурированный эмиттер имеет работу выхода $\varphi_u^* \cong$ 6.5 эВ и $\varphi_з^* \cong 5.8$ эВ. Температура эмиттера измерялась с помощью микропирометра ВИМП-015М.

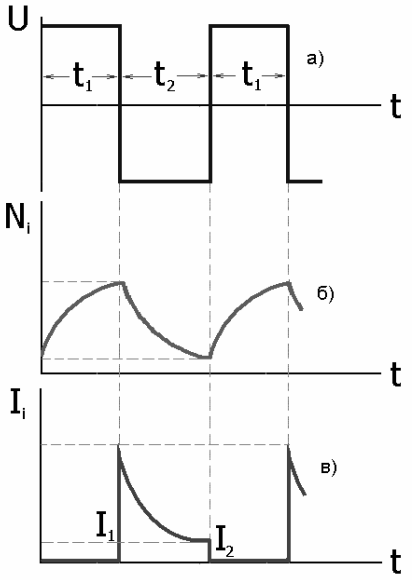


Рис. 1. Иллюстрация к методу модуляции напряжения: а) форма модулирующего напряжения; б) изменение во времени концентрации адсорбированных частиц на поверхности эмиттера; в) форма импульсов тока десорбирующих ионов; T = const, ν = const.

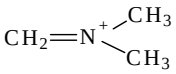
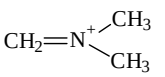
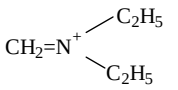
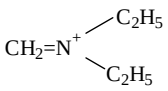
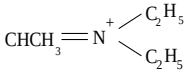
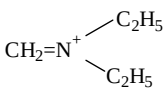
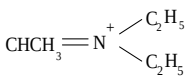
Потоки адсорбата получали при испарении веществ из кнудсеновских ячеек, выполненных из кварцевого стекла. Эмиттер был помещен в «черную» камеру», все стенки которой охлаждали жидким азотом. Поэтому на эмиттер поступали только молекулы, «прямо смотрящие» из отверстия кнудсеновской ячейки на центральную часть эмиттера. Остальные и рассеянные молекулы замораживались на стенке «черной камеры». Остаточное давление в приборе было ~ 10^{-6} Па.

Методика модуляции напряжения у поверхности эмиттера была такая же, как в [7], с регулируемым временем запирания ионов, со временам установления сигнала задержки не более 10^{-5} сек.

Для предотвращения «отравления» эмиттера продуктами разложения на нем исследуемых молекул принимали специальные меры: использовали минимальные потоки исследуемых молекул на поверхность; предусмотрели возможность подачи на поверхность эмиттера потока кислорода (~5×10^{13} мол/см^{2}сек); осуществляли контроль возможности отравления путем сравнения сложных исследуемых молекул с результатами, в том числе полученными ранее, при адсорбции молекул с существенно меньшим числом атомов углерода, например, результаты адсорбции имипрамина и триметиламина с получением ионов $(CH_3)_2N^+{=}CH_2$.

В качестве объекта исследований нестационарных процессов органических соединений методом модуляции напряжения были выбраны молекулы имипрамина, амитриптилина, лидокаина, новокаина и тетраэтиламмоний хлорида, так как их ПвИ в стационарных условиях были хорошо изучены [8]. В качестве адсорбатов выбраны молекулы азотистых оснований, которые в соответствии с установленными закономерностями ПвИ органических соединений адсорбируются с помощью неподеленной пары электронов атома азота, образуя координационную связь с поверхностью. Оттягивание неподеленной пары электронов азота к эмиттеру приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда. Последнее вызывает ослабление β-связей (C–H и C–C) относительно атома азота. Разрыв этих связей приводит к образованию на поверхности эмиттера радикалов $(M–H)_{ads}$ и $(M–R)_{ads}$, которые имеют невысокое значение потенциала ионизации (<6.5 eV) [6], и, легко отдавая электрон эмиттеру, десорбируют в виде валентно насыщенных устойчивых ионов с 4-х валентным положительно заряженным атомом азота. Плотность тока таких ионов, н-р, при адсорбции третичных алкиламинов и их производных на окисленном вольфраме, составляет до ~5 А/Торр·см^2. Поэтому выбранные вещества (табл. 1) должны были ионизироваться с высокой эффективностью с образованием ионов продуктов диссоциации исходных молекул. Опыты показали, что действительно главными являются линии ионов $\left(M-R\right)_{\beta}^{+}$, указанные в таблице.

Таблица. Основные ионы исследованных веществ, образованных при ПвИ и их коэффициенты ионизации

Вещества	Десорбирующие ионы	*m*/*z*, a.e.m.	Диапазон температуры, (K)	β_i^*
Имипрамин $C_{19}H_{24}N_2$, M=280		58	730–788	0.86
Амитриптилина $C_{20}H_{23}N$ M=277		58	720–788	0.70
Лидокаин $C_{14}H_{22}N_2O$ M=234		86	785–835	0.70
Тетраэтиламмоний хлорида $C_8H_{20}NCl$ M=165		86	720–788	0.75
Тетраэтиламмоний хлорида $C_8H_{20}NCl$ M=165		100	685- 730	0.60
Новокаин $C_{13}H_{20}N_2O_2$ M=234		86	690–762	0.70
Новокаин $C_{13}H_{20}N_2O_2$ M=234		100	795–830	0.60

В масс-спектре имипрамина из-за наличия в молекуле второго гетероатома азота, в отличие от [4], кроме главной линии ионов $(M-R_1)_\beta$ с m/e = 58 а.е.м., присутствовала интенсивная (до ~30% от интенсивности m/e = 58 а.е.м.) линия ионов $(M–R_2)_\beta$ с m/e=208 а.е.м. Кроме того, в масс-спектрах всех веществ присуствовали линии ионов $(M–H)^+_\beta$ с интенсивностью в несколько процентов от $(M–R_2)^+_\beta$

При каждой температуры эмиттера по осциллограммам были определены максимальный i_{max} и минимальный i_0, т.е. ток в стационарном режиме, и по соотношению (2) были вычислены коэффициенты ионизации $\beta(T)$.

Изучение адсорбции и диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул азотистых оснований на поверхности окисленного вольфрама методами модуляции напряжения позволяют определить коэффициенты поверхностной ионизации гетерогенной реакции диссоциации многоатомных молекул азотистых оснований и термодесорбции ее продуктов при адсорбции на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, Prog. Surf. Sci. **28**, 181 (1988).
2. Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, Успехи химии (Москва) **51**, № 9, 1425 (1982).
3. U.Kh. Rasulev, U. Khasanov, S. Iskhakova, A.V. Mikhaylin, Inter. J. Ion Mobility Spectrom. **4**, 121 (2001).
4. Э.Я. Зандберг, У.Х. Расулев, М.Р. Шарапудинов, Ж. теор. и эксп. химии (Киев) **7**, 363 (1971).
5. U. Khasanov, U.Kh. Rasulev, D.T. Usmanov, S. Iskhakova, U.O. Nabiev, J. Pharm. Biomed. Anal. **37**, 1125 (2005).
6. G.T. Rakhmanov, U.Kh. Rasulev, I.M. Saidumarov, Surface and Interface Analysis **38**, 219 (2006).
7. Г.Т. Рахманов, И.М. Саидумаров, Х.К. Худоева У.Х. Расулев, Доклады АН РУз. (Ташкент) № 5, 26 (2008).
8. И.М. Саидумаров, Г.Т. Рахманов, Х.К. Худоева, Поверхность № 8, 103 (2009).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.356-361

INVESTIGATION OF DEFECT INP(001) SURFACE BY THE METHOD OF LOW ENERGY ION SCATTERING

M. Karimov, U. Kutliev, M. Otaboev

Department of Physics of Urganch State University, Urganch, Uzbekistan; karimov_m_k@mail.ru
(Received 03.10.2019)

Бошланғич энергияси 3 кэВ бўлган Ar^+ ва Xe^+ ионларининг нуқсонли InP(001) сиртидан сочилиш жараёни тадқиқ қилинди. Компьютерда моделлаштириш жараёнида сонли таҳлилга асосланган кетма-кет тўқнашувлар усулидан фойдаланилди. Шу нарса аниқландики, сочилган ионларнинг энергетик тақсимоти сиртдаги нуқсонларга боғлиқ бўлар экан ва шу нуқсонларга мос келувчи чўққилар энергетик тақсимотининг кичик энергияли қисмида кузатилар экан.

Исследовано малоугловое рассеяние ионов Ar^+ и Xe^+ с начальной энергией 3 кэВ дефектной поверхностью InP(001). Компьютерное моделирование на основе приближения бинарных столкновений позволяет проводить количественный анализ данных. Установлено, что энергетические распределения рассеянных ионов напрямую зависят от дефектной структуры верхнего поверхностного слоя, и эти дефекты образуют пики в малоэнергетической части спектра.

Investigation of grazing scattering of 3 keV Ar^+ and Xe^+ ions from the defect surface InP(001) are reported. Computer simulations based on the binary collision approximation permit one to carry out a quantitative analysis of data. It is determined that energy distributions of reflected ions directly depend on the defect structure of the topmost surface layer, and these defects form some peaks in low energy part of energy distribution.

I. INTRODUCTION

The interaction of the low energy ions with atoms in solids is of fundamental importance for knowledge of the surface defect structure as well as for development of analysis technique [1-3].

Understanding of the theory of particles traveling through matter began with the work of Bohr [4]. As the energetic ion (or atom) moves through a solid, it interacts and collides with lattice atoms. This interaction is due to the force of repulsion between the two nuclei and between the two electron clouds, and attraction between nuclei and electrons. It is usually described in terms of an interatomic potential, the precise form of which depends on the degree of nuclei penetration through the electron screen. Scattering can be described in terms of simple binary collisions or sequences of such collisions. However in addition to energy loss via such collisions the incident particle loses energy directly to the electrons in the solid, and particularly at scattering high energy light ions, the latter is the dominant process. As a simple rule of thumb, when the energy (in keV) is less than the ion mass (in amu) ($E < M$) then elastic energy loss dominates. When the energy is greater than the ion mass ($E > M$), inelastic energy loss dominates [5].

In this work we present the low energy ion scattering (LEIS) investigations on the point defect of InP(001) surface. Unique properties of InP have attracted enormous research interest. It is being widely applied in high speed electronic and opto-electronic

devices due to its attractive electronic properties as well as its excellent lattice match with low band gap alloys like GaInAs, GaInAsP, AlGaInAs, etc. GaInAsP/InP-based photo-diodes operate in low loss window of silica bers with high quantum efficiency and fast response time. Due to its excellent physical properties, like high thermal conductivity, high peak velocities for electrons and holes, InP is considered an important semiconductor material and it is being prominently utilized in the devices for high electron mobility transistors, high efficiency and high speed quantum well lasers, photodetectors, photonic integrated circuits, etc. InP is also preferred, over GaAs based devices, for millimeter-wave sources and amplifiers due to its low noise and higher efficiency operations in high frequency regime [6].

II. COMPUTER SIMULATION AND RESULTS

For a study process of ion scattering we use a computational model which is based on approximation of pair collisions. In the approximation of pair collisions, two basic programs are used to simulate a wide range of processes caused by the bombardment of solids by accelerated particles – the program MARLOWE and program TRIM. The basis of both programs is almost the same formalism. The difference between these programs is that the first one initially operates on crystalline targets, while the second one – on amorphous ones [7].

The simplest approach applied to describe collisions of particles is to treat each interaction as a binary collision. This approximation is valid due to the limited range of interaction of the nuclei, and hence other nuclei will not be involved. Total energy will be conserved, so the energy lost by the incident ion will be gained by the target atom [8].

It is a convenient approximation to describe the interacting particles as point masses, which is reasonable in view of the nucleus size. There are forces of attraction between nuclei and electrons, and repulsion between nuclei and between electrons. The interaction is governed by the potential between the two particles, which is the sum of the potentials of interaction for each individual electron and the nuclei from the two particles. A useful simplification is to treat the potential for interaction as simply the potential between the two nuclei, with the electrons serving only to screen the positive nuclear charges from each other hence reducing the effective positive charges.

For small atomic separations r ($0<r<<a_0$), where a_0 is the radius of the Bohr orbit in hydrogen (=0.53 Å) there are no electrons between nuclei, and the potential is purely repulsive and can be described by a Coulomb potential.

Using the hard sphere model a collision between an energetic ion and a stationary target atom is illustrated in Fig. 1. The incident ion (mass M_1) moves towards the target atom (mass M_2) with some perpendicular distance between the line of the centre of the

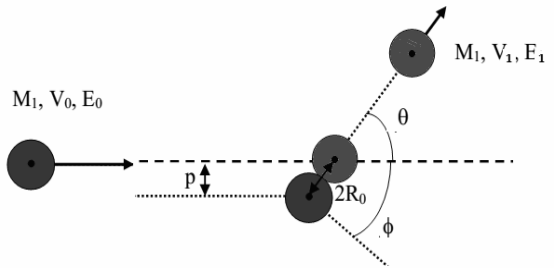


Figure 1. Scattering geometry for two colliding particles.

particles, *p*, called the impact parameter. The centre of the incident ion will approach the centre of the target atom to a distance equal the sum of the radii of two spheres, $2R_0$, where a collision takes place. The incident ion will be scattered and energy will be imparted to the target ion causing its recoil. Because there are no external constraints the total energy and momentum are conserved [9].

Figure 1 presents the scattering geometry for two colliding particles. A particle of mass M_1 strikes with a velocity v_0 the target atom which is initially at rest and who's mass M_2. If there were no interaction between the incidence particle and the target atom, the particle would pass at a distance *p* from the target atom. As a result of the interaction the particle is scattered through an angle θ relative to the direction of its initial motion. As regard the target atom, after the collision it moves in a direction that makes an angle ϕ with the direction of the initial motion of the incidence particle.

This atom called a recoil atom. If the collision is elastic, i.e. if it is not accompanied by changing a charge in the internal state of the particles, then from the laws of conservation kinetic energy and momentum we obtain expressions both for the energy of the particle scattered through an angle θ. Using the universal potential of Ziegler-Biersack-Littmark interaction [10] and accounting for time integral the trajectories of ions testing for grazing scattering were simulated on discrete row of atoms and on semichannels on a single crystal surface.

$$E_1 = E_0\left(\frac{M_1}{M_1+M_2}\right)^2\left[\left(\cos\theta_1 \pm (M_2/M_1)^2 - \sin^2\theta_1\right)^{1/2}\right]^2.$$

For consideration of possible simultaneous collisions of ion with several target atoms, the procedure proposed by Robinson and Torrens [11] was used. The simulations were run with the crystal atoms initially stationary at equilibrium lattice sites because in the conditions of grazing incidence the influence of the thermal vibrations of lattice atoms at room temperature on ion scattering results is insignificant. The elastic and inelastic losses of energy have been summed along the trajectory of scattered ions. Inelastic losses of energy were calculated by modified Firsov formula [12] and included into the scattering kinematics. The incident ions followed throughout their slowing-down process until their energy falls below a predetermined energy of 25 eV. Investigations of the processes of ion scattering on a single crystal at small angle incidence shown that there are effects the presence of which is explained by the model of the semichannels formed on the surface of solids.

We have studied the processes of scattering of Xe^+ ions from the defect surfaces of InP(001)<110>, (001)<ĭ10> single crystals, for small values of the angle incidence (ψ = 3º, 5º, 7º) with the initial energy of the incident particles equal to 3 keV (Fig. 2). At the bombardment of the surface InP(001)<110> by Xe ions in mentioned angle of incidences the energy distribution have double peaks which formed by surface atoms and semichannel (Figure 2a.).

From the energy distribution which presents on Figure 2b we can see several peaks. It is necessary to note that the geometric parameters (depth and widely) surface semichannel formed in <ĭ10> direction large than in direction <110>.

In the energy distribution we see two peaks with more high energies which are related to particles scattered from surface atoms and semichannel. But also we can see low intensively peaks on the energy spectrum. That low energy peaks formed by the ions scattered from point defects. In this two case, peaks presented in the energy spectrum

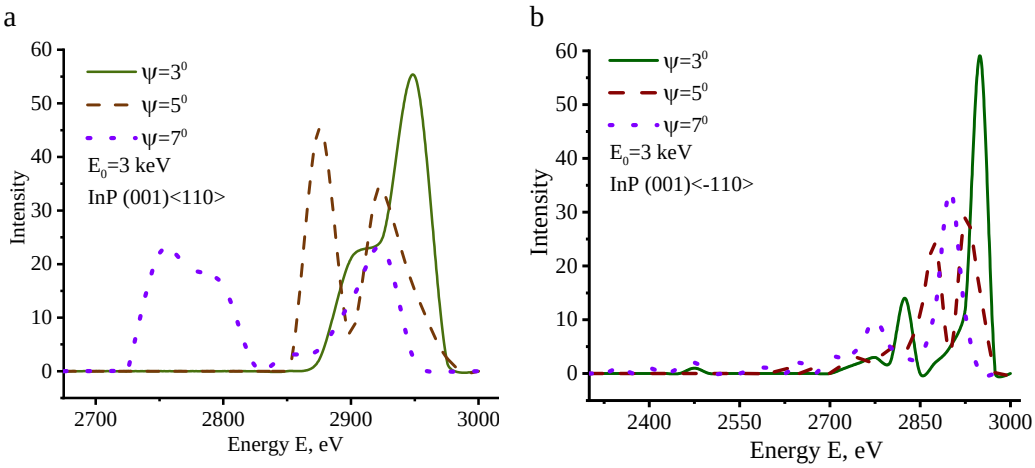


Figure 2. Energy distributions of Xe ions from the defect structure InP(001)<110> (a), InP(001)<ĭ10> (b) with the initial energy 3 keV and ψ = 3º, 5º, 7º.

resulting from collisions of Xe^+ with In (surface atomic chains) and P (semichannels) surface atoms are clearly visible. The scattered ion energies are observed to be slightly below those for purely elastic scattering, presumably due to inelastic processes during the collision event.

We can note from this distribution that in low energy part of energy spectrum some peaks are observed formed by scattered ions from point defects.

The energy distributions of scattered of Ar^+ ions with the initial energy E_0= 3 keV from the defect surfaces of InP(001)<110>, InP(001)<ĭ10> monocrystals are presented in Fig. 3 at the incidence angle of ψ = 3º, 5º, 7º.

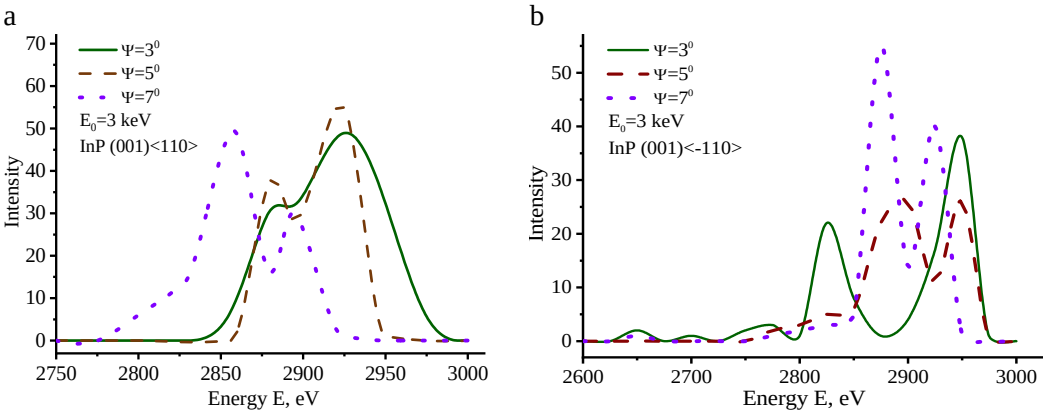


Figure 3. Energy distributions of Ar ions from the defect structure InP(001)<110> (a), InP(001)<ĭ10> (b) with the initial energy 3 keV and ψ = 3º, 5º, 7º .

We compare these energy distributions with the case of Xe ion scattering from the defect surfaces of InP(001)<110> and InP(001)<ĭ10>. At the scattering Xe ions from the direction InP(001)<110> we observed separate peaks of surface atomic row, defects and

semichannel. These peaks are similar ones in the case Ar ions. In the direction InP(001)<ĭ10> we can observe separate peaks of surface atomic rows, defects and semichannel more clearly.

For study of formation of peaks in the energy distribution we shall consider characteristic trajectories for above mentioned directions.

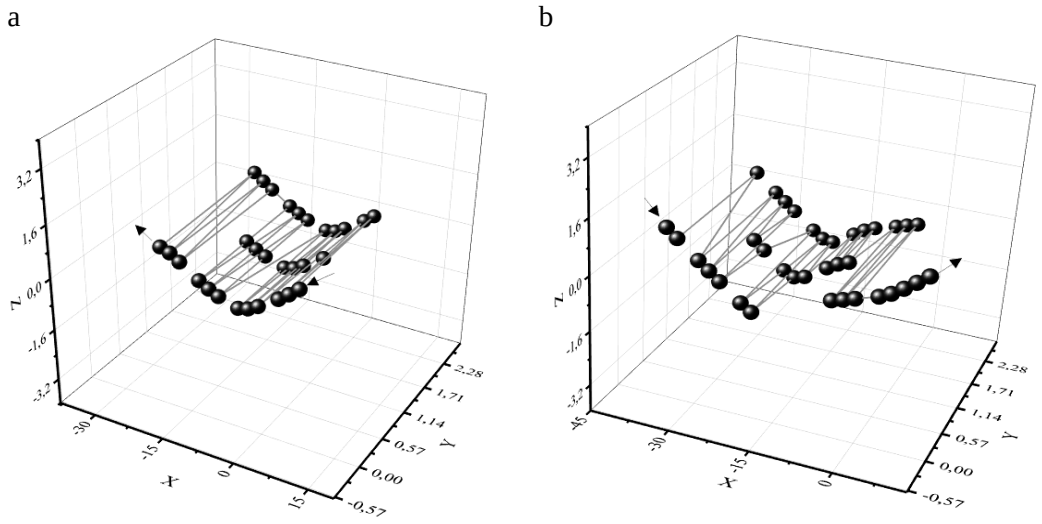


Figure 4. Characteristic trajectories of Xe ions (line) from the defect structure InP(001)<110> (a), InP(001)<ĭ10> (b) with the E_0 = 3 keV and ψ = 7º.

In Figure 4 presents the characteristic trajectories of Xe ions (lines) from the defect structure InP(001)<110>(a) and InP(001)<ĭ10> (b) with E_0 = 3 keV and ψ = 7º .

At firstly from these pictures we can see point defect structures for above mentioned direction and one of the simple trajectories scattering ion. It can be seen that in the absence of a surface atom, the incident ion collides with the next atom of the surface. Our calculations showed that the absence of an atom leads to a decrease in the number of collisions of incidence particles with atoms of the surface.

Study of characteristic trajectories scattering ions also will get more information about penetration of ions into the surface layers.

We calculated all physical parameters ion-atom collision. In the case Xe ion scattering from point defect of surface InP(001)<110> (Fig. 3a) the coefficient of collision is 29, inelastic energy loss is 61 eV. In the case InP(001)<ĭ10> (Fig. 3b) the coefficient of collision is 36, inelastic energy loss is 77 eV. These parameters and pictures show that by using LEIS method we can get information about point defect surfaces and we can determine displacement of point defects on the surface.

III. CONCLUSION

The present study shows, for low energy ion scattering from point defect structures, the theoretical interest is in the calculation of the distributions of the defects, while for LEIS the dependence of the energy of the scattered projectile ions on scattering angle and the depth at which the scattering centre is located is the primary interest. Essentially the relevant theory is required to relate the yield of the detected scattered ions as a function of

energy at a reference scattering angle to the density and depth distribution of the different scattering atoms. It is necessary therefore, to consider the theory of elastic scattering processes in order to determine the energy loss per collision as a function of the scattering angle and the masses of the colliding particles. In principle this information enables the range of the projectile particle to be calculated and the distribution of displaced target atoms to be determined.

REFERENCES

1. W. Eckstein. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions (Springer, Berlin, 1991).
2. M.K. Karimov, Sh.R. Sadullaev, R.Y. Sobirov, International Journal of Trend in Scientific Research and Development **2**(5), 110-113 (2018).
3. M. Nastasi, J.K. Hirvonen, J.W. Mayer. Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications (Cambridge University Press, 1996).
4. N. Bohr. The Penetration of Atomic Particles through Matter (Kgl. Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. **18**, 8 (1948)).
5. U. Kutliev, M. Karimov, B. Sadullaeva, M. Otaboev. An International Journal of Advanced Computer Technology **7**, (4), 2749-2751 (2018). DOI: 10.6084/ijact.v7i4.717.
6. A.A. Dzhurakhalov, U.O. Kutliev, F.F. Umarov, Radiation Effects and Defects in Solids **159**(5), 293-299 (2004). DOI: 10.1080/10420150410001725548.
7. M.T. Robinson. MARLOWE Binary Collision Cascade Simulation Program, Version 15b, A Guide for Users (London, 2002, P.231).
8. U. Kutliev, M. Karimov, N. Narimonov, International Journal of Trend in Scientific Research and Development **1**(4), 284-288 (2017).
9. U.O. Kutliev, I.U. Tangriberganov, M.K. Karimov, K. Otaboeva, International Journal of Trend in Scientific Research and Development **1**(5), 937-940 (2017).
10. J.F. Ziegler and J.P. Biersack. SRIM, The Stopping and Range of Ions in Matter. http://www.srim.org
11. M. Robinson, L. Torrens, Phys. Rev.B **9**, 5008-5024 (1974).
12. O.B. Firsov, Sov. Phys. JETP **9**, 1076 (1959).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.362-369

ТОНКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ АГРЕГАТОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

У.К. Махманов[1], А.М. Коххаров[1], С.А. Бахрамов[1], Д. Эртс[2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий имени У.А. Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули 33, Ташкент, Узбекистан; urol_m@mail.ru
[2]Институт химической физики Латвийского университета, Бульвар Райниса 19, Рига, Латвия

(Получена 09.10.2019)

Юқори аниқликдаги ёритувчи электрон ва атом кучли микроскопия методларида C_{60} фуллереннинг магнит аралаштиргич билан аралаштириб тайёрланган бинар (ксилол-тетрагидрофуран) органик эритувчилардаги эритмаларида синтезланган фуллерен агрегатларининг структуравий ва ўлчамли хусусиятлари тадқиқ қилинди. Эритмаларда катта (диаметри ≤600 нм) фрактал фуллерен *n*-C_{60} агрегатлари синтезининг аниқ физик механизмлари аниқланди ва эритмадан силлиқ диэлектрик слюда сиртига фуллереннинг наноўлчамли (~1.4 мкм гача қалинликда) қопламасини олиш методи таклиф этилди.

Методами просвечивающей электронной, а также атомно-силовой микроскопии высокого разрешения исследованы структурные особенности и размерные характеристики синтезированных агрегатов фуллерена C_{60} в бинарных смесях органических растворителей (ксилол-тетрагидрофуран), приготовленных неравновесным способом (перемешивание раствора C_{60} магнитной мешалкой). Установлены конкретные физические механизмы синтеза крупных (вплоть до ~600 нм в диаметре) фрактальных наноагрегатов фуллерена *n*-C_{60} в растворах, и предложен метод получения наноразмерных покрытий фуллерена (толщина до ~1.4 мкм) из раствора на плоской диэлектрической поверхности слюды.

The structural features and dimensional characteristics of aggregates of fullerene C_{60} synthesized in binary mixtures of organic solvents (xylene-tetrahydrofuran), which prepared by a non-equilibrium way (mixing of the C_{60} solution with a magnetic stirrer), were studied using high-resolution transmission electron and atomic force microscopy methods. The physical mechanisms of synthesis of large (up to ~600 nm in diameter) fractal nanoaggregates of fullerene *n*-C_{60} in solutions were established and the method for producing submicron fullerene coatings (thickness up to ~1.4 μm) from a solution on a plane dielectric surface of mica has been proposed.

I. ВВЕДЕНИЕ

Активный интерес к изучению физико-химических свойств и структурных особенностей наноразмерных объектов возник в конце XX века после экспериментального обнаружения целого ряда уникальных, ранее неизвестных, принципиально новых свойств твердотельных структур с нанометровыми (~10^{-7} см) геометрическими размерами как минимум в одном измерении [1–2]. При таких малых геометрических размерах исследуемых объектов согласно квантово-механическим представлениям ещё может проявляться их волновая природа, но всё же доминирующим является их «макромолекулярная» материальная природа.

На сегодняшний день можно смело утверждать, что развитие нанотехнологий открывает новые практические возможности в металлургии [3], в развитии

высокоэффективных методов обработки информации на новых принципах, получении электрической энергии [4], создании высокоэффективных инновационных наноструктурированных медицинских препаратов [5] и в ряде других актуальных областей.

Концепция установления наличия или отсутствия фрактальных свойств в структуре твердотельных материалов и её теоретическое обоснование впервые были предложены в работах [6-7], согласно которым фрактальные агрегаты твёрдотельных материалов, например, полупроводников и металлов, могут быть синтезированы только в неравновесных средах (например, в суспензиях ультрадисперсных порошков полупроводников и металлов в процессе теплового испарения жидкого носителя, а именно, использованного растворителя).

Отметим также, что с развитием нанотехнологий за последние полтора десятилетия возникла новая область науки и техники – наноэлектроника, основным предназначением которой является установление фундаментальных закономерностей и выявление физико-химических особенностей формирования наноразмерных структур в различных условиях их синтеза. При этом основными высокочувствительными инструментами служат хорошо известные методы малоуглового рассеяния нейтронов [8-9], сканирующей туннельной микроскопии [10-11], атомно-силовой микроскопии [12], просвечивающей микроскопии [13-14] и другие методы.

Целью данной работы является экспериментальное исследование процессов самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в исходных молекулярных растворах, приготовленных неравновесным способом. Установление конкретных физических механизмов синтеза наноструктурированных пористых фрактальных агрегатов n-C_{60}, где n – количество молекул фуллерена в агрегате; получение тонкого покрытия из наноразмерных фрактальных агрегатов фуллерена на плоской диэлектрической поверхности слюды.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения поставленной цели в ходе проведения экспериментов нами были использованы кристаллические порошки фуллерена C_{60} высокой очистки (>99.8% основного вещества) от производителя SES Research (США), а также органические растворители – ксилол (C_8H_{10}) марки «ос.ч.» и тетрагидрофуран (C_4H_8O) марки «ч.д.а.» от Sigma-Aldrich (США).

Фуллерен C_{60}, будучи полностью органической макромолекулой сферической формы с диаметром $d \approx 0.714$ нм, в отличие от своих аллотропных аналогов (графита, графена, алмаза и др.), сравнительно хорошо (в граммовых количествах) растворяется в одно- и двухкомпонентных слабополярных органических растворителях с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon < 20$. Растворимость фуллерена C_{60} при комнатной температуре в чистом ксилоле (~5.2 мг/мл) лучше, чем в чистом тетрагидрофуране (~ 0.006 мг/мл).

Взвешивание порошков кристаллического фуллерита C_{60} перед приготовлением исходных рабочих растворов фуллерена C_{60} производили с помощью электронных весов марки EP 214C (Ohaus Explorer Pro, Швейцария) с погрешностью менее 0.1 мг. Все описанные ниже эксперименты проводили при комнатной температуре ($T \sim 295 \pm 2$ K).

Для приготовления исходных неравновесных рабочих растворов фуллерена заданной концентрации C_{60} в стеклянную колбу, содержащую заранее взвешенную навеску кристаллического фуллерита C_{60}, добавляли необходимое количество ксилола и тетрагидрофурана. Далее смесь C_{60}+ксилол+тетрагидрофуран, находящаяся в герметично закрытой стеклянной колбе, растворялась неравновесным способом – непрерывным перемешиванием с помощью магнитной мешалки MS 11 H («WIGO», Латвия) с частотой 200 оборотов в минуту в течение 2 часов.

Спектры электронного поглощения растворов C_{60} регистрировали с использованием спектрометра марки UV-2700 UV-Vis со спектральным разрешением ~0.1 нм и сканированием по длине волны от 185 до 900 нм (Shimadzu, Япония). В экспериментах выдержку исходного рабочего раствора C_{60} проводили в темном месте, и раствор хранили в стеклянных колбочках с герметичными пробками с точной разметкой уровня жидкости, чтобы избежать испарения растворителя и изменений в исходной концентрации C_{60} при работе с ними.

Для выявления структурных особенностей и установления точных размерных характеристик синтезированных наноразмерных агрегатов *n*-C_{60} в растворах нами были использованы просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (далее ПЭМ ВР) марки LEO-912 AB 291 (ZEISS, Германия) и атомно-силовой микроскоп (далее АСМ) марки «Solver Next» с атомарным разрешением (NT-MDT, Россия).

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение спектров электронных поглощений в УФ видимой области спектра свежеприготовленных растворов фуллерена C_{60} в смешанном растворителе ксилол-тетрагидрофуран (в объемном соотношении 0.9:0.1) при различных концентрациях C_{60}. Можно отметить, что форма полосы

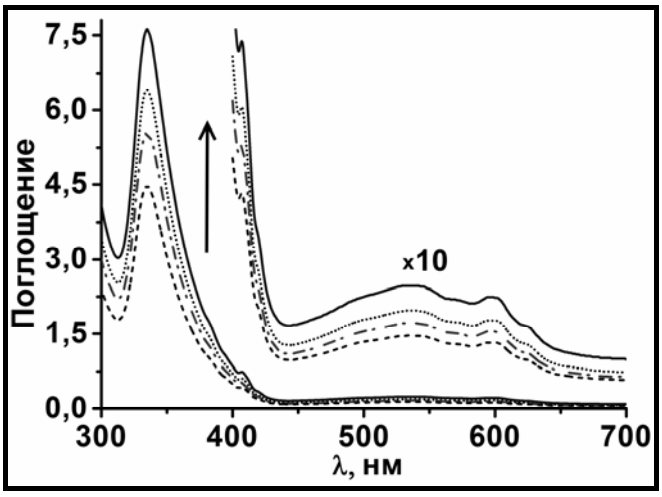


Рис. 1. Спектры электронных поглощений свежеприготовленных растворов фуллерена C_{60} в смешанном растворителе ксилол-тетрагидрофуран (в объемном соотношении 0.9:0.1) при различных исходных концентрациях фуллерена в направлении стрелки: 0.04 мг/мл, 0.12 мг/мл, 0.24 мг/мл и 0.36 мг/мл.

поглощения раствора C_{60} в смешанном растворителе ксилол-тетрагидрофуран сразу после его приготовления совпадает с формой спектра раствора C_{60} в чистом ксилоле.

Очевидно, что в коротковолновой части спектра возникают характерные полосы поглощения C_{60} с максимумами при ~334 нм ($11Ag–31T_{1u}$) и ~407 нм ($11Ag–11T_{1u}$), а в длинноволновой части спектра возникают полосы с максимумами при ~538 нм ($S_1 \rightarrow S_3$), ~598 нм ($S_0–S_1$) и ~625 нм ($h_u \rightarrow t_{1u}+T_u$). С ростом концентрации фуллерена в свежем растворе амплитуды оптических полос поглощения как в коротковолновом, так и в длинноволновом участках спектра быстро растут (см. рис. 1).

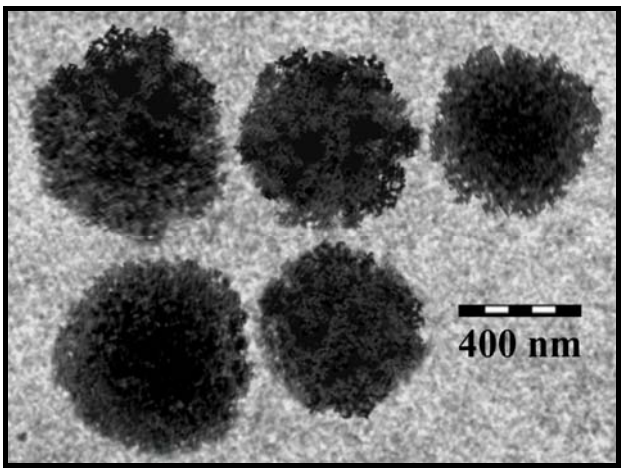


Рис. 2. Двумерный ПЭМ снимок структуры пористых наноразмерных фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в исходном молекулярном растворе фуллерена C_{60} в смеси ксилол+тетрагидрофуран в объемной пропорции 0.9:0.1. Начальная концентрация C_{60} в растворе составляла ~2.24 мг/мл.

На рис. 2 представлен двумерный ПЭМ снимок пористых фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в исходном молекулярном растворе фуллерена C_{60} в смеси двух органических растворителей, ксилола и тетрагидрофурана, в объемных пропорциях 0.9:0.1 соответственно. ПЭМ снимок наноагрегатов *n*-C_{60}, локализованных внутри раствора, был получен путём полного высокоскоростного (10^3 °C/сек) замораживания тонкого слоя рабочего раствора C_{60} парами жидкого азота при помощи специального автоматизированного устройства «Vitrification Robot» марки FP 5350/62 (ZEISS, Германия). Полученные таким образом экспериментальные результаты позволили нам установить, что процессы самосборки и самоорганизации молекул C_{60} в двухкомпонентных органических растворителях, также как и в однокомпонентном органическом растворителе [14], начинаются сразу же после приготовления исходных молекулярных растворов фуллерена. Далее, при хранении в течение ~5–6 часов покоящегося раствора C_{60} при комнатной температуре за счет процессов массопереноса в более концентрированном растворе синтезируются достаточно крупные наноструктурированные пористые фрактальные агрегаты фуллерена *n*-C_{60} с размерами в диаметре $d \sim 500–600$ нм (см. рис. 2).

Далее нас интересует вопрос о структурной устойчивости синтезированных в экспериментах наноразмерных агрегатов *n*-C_{60} вне растворителя. На рис. 3 показаны трёхмерные (3D) АСМ снимки фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, перенесенных в

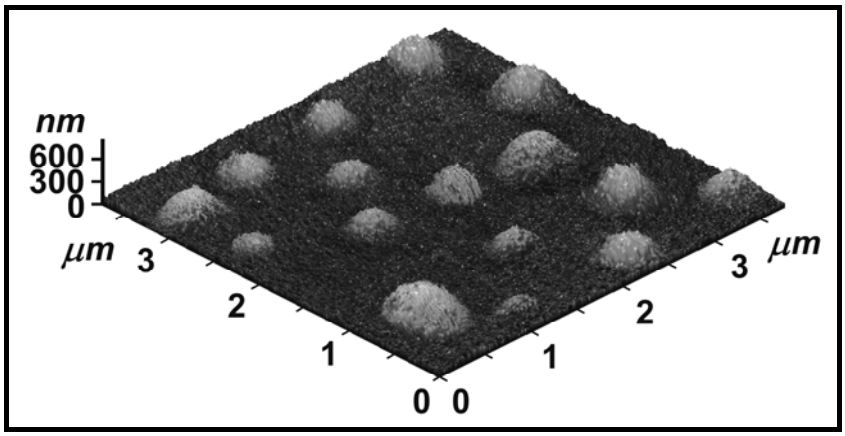


Рис. 3. Трёхмерный АСМ снимок пористых наноразмерных фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в молекулярном растворе фуллерена C_{60} в смеси растворителей «ксилол+тетрагидрофуран» в объемной пропорции 0.9:0.1. Начальная концентрация C_{60} в растворе ~2.24 мг/мл.

капле раствора на поверхность плоской диэлектрической слюды. Снимок был получен после полного теплового испарения органических растворителей из капли молекулярного раствора C_{60} объемом V ~ 100 мкл при комнатной температуре. Видно, что наноагрегаты *n*-C_{60}, синтезированные в растворе фуллерена C_{60}, имеют пористую структуру и шарообразную форму.

Детальный анализ размерных характеристик и структурных особенностей наноагрегатов *n*-C_{60} на разных стадиях самоорганизации в растворах фуллерена позволил нам установить, что рост геометрических размеров агрегатов *n*-C_{60} в растворе, приготовленном неравновесным способом, происходит скачкообразно, что подтверждает фрактальный характер синтезированных крупных наноразмерных агрегатов *n*-C_{60} (см. рис. 2 и 3). В растворах фуллеренов C_{60} и C_{70} в низкополярных органических растворителях, приготовленных равновесным способом (без оказания прямых внешних воздействий на раствор), синтезировались только плотноупакованные мономолекулярные кристаллические агрегаты *n*-C_{60} и *n*-C_{70} небольших размеров – диаметром не более ~40 нм [14-15].

На рис. 4 представлен трёхмерный АСМ снимок полностью органического нанопокрытия размерами $x \times y = 3 \times 3$ мкм^2 и толщиной $z \approx 600$ нм, полученного нами при переносе на гладкую поверхность слюды одной капли насыщенного коллоидного раствора фуллерена (*n*-C_{60}) объёмом V~100 мкл, содержащего фрактальные агрегаты *n*-C_{60} субмикронных размеров. Снимок был получен сразу же после полного теплового испарения органических растворителей (тетрагидрофурана и ксилола) из объёма капли коллоидного раствора фуллерена в течение $\Delta t \approx 15$ секунд. Видно, что полученное 3D нанопокрытие состоит только из одного слоя плотно расположенных друг к другу фрактальных агрегатов *n*-C_{60} субмикронных размеров.

Особо отметим, что синтезированные нами фрактальные агрегаты фуллерена *n*-C_{60} в смешанном растворителе ксилол+тетрагидрофуран (0.9:0.1 по объему) при хранении рабочего коллоидного раствора в течение не менее 4 месяцев в стеклянной колбе (в темном месте) остаются стабильными и не осаждаются на дно колбы.

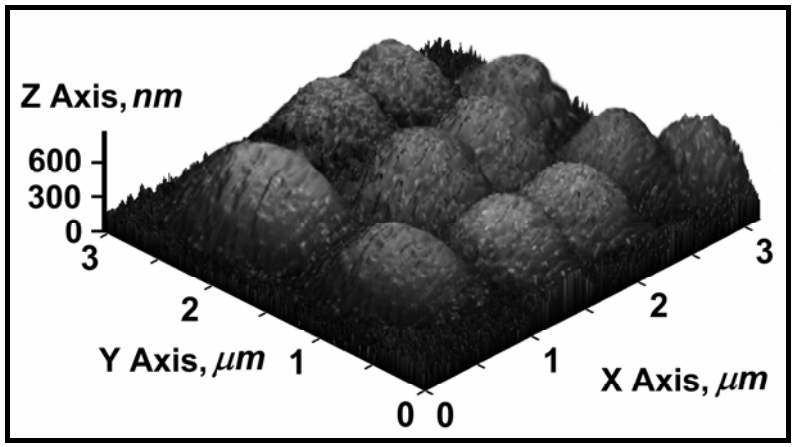


Рис. 4. Трёхмерный АСМ снимок нанопокрытия из одного слоя крупных наноструктурированных пористых фрактальных агрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в молекулярном насыщенном растворе фуллерена C_{60} в смеси ксилол+тетрагидрофуран в объемной пропорции 0.9:0.1. Начальная концентрация C_{60} в растворе ~3.54 мг/мл.

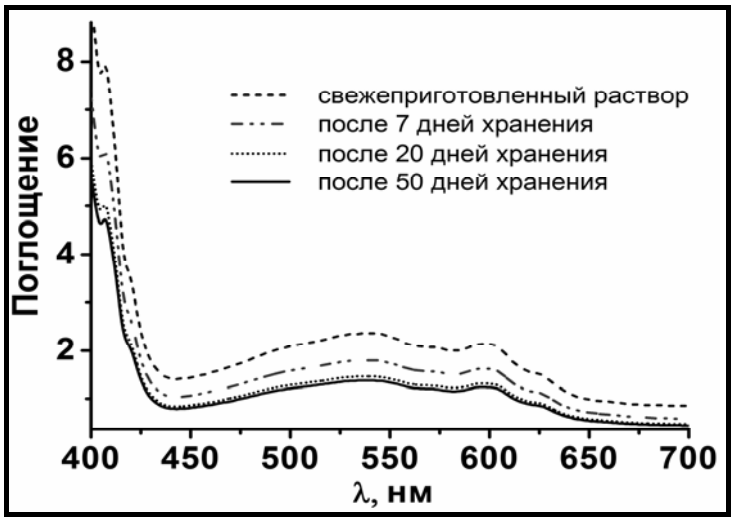


Рис. 5. Спектры электронных поглощений растворов фуллерена C_{60} в смеси ксилола с тетрагидрофураном (0.9:0.1 по объему) при различных сроках хранения исходного раствора в темном месте. Фиксированная концентрация фуллерена C_{60} в растворе была ~ 2.24 мг/мл.

На рис. 5 показаны измеренные электронные спектры поглощения растворов фуллерена C_{60} при фиксированной концентрации C_{60} (~2.24 мг/мл) в течение различных дней хранения исходного рабочего раствора в темном месте: сразу

после приготовления, спустя 7 дней, 20 дней и 50 дней. Видно, что после выдерживания исходного раствора C_{60} в течение длительного времени без перемешивания интенсивность спектра поглощения раствора полностью снижается, хотя раствор C_{60} в смешанном растворителе остаётся коллоидным, и полученный ПЭМ снимок также подтверждает возникновение коллоидных частиц C_{60} в растворе (см. рис. 2). Результаты показывают, что спектры электронных поглощений раствора C_{60} после выдерживания в течение 20 дней и 50 дней были практически неразличимы, и это позволяет нам сделать вывод, что синтезированные наноагрегаты фуллерена C_{60} в смешанном растворе (ксилола с тетрагидрофураном) достигают стабильности.

Таким образом, полученные фундаментальные экспериментальные результаты по процессам самоагрегации молекул фуллерена C_{60} в двухкомпонентных органических растворителях (ксилол+тетрагидрофуран) и предложенный в работе новый метод синтеза пористых органических фрактальных агрегатов нано- и субмикронных размеров в растворе могут найти достойное практическое применение в солнечной энергетике, при производстве лекарственных препаратов на основе фуллеренов и их эндо- и экзоэдральных производных, а также при проведении тонких биохимических и биофизических исследований в растворах наноразмерных частиц.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлены основные физические закономерности самоорганизации молекул фуллерена C_{60} в двухкомпонентных смесях органических растворителей (ксилол+тетрагидрофуран). Выявлены размерные характеристики и структурные особенности наноагрегатов *n*-C_{60}, синтезированных в исходном молекулярном растворе C_{60}. Предложен новый метод синтеза пористых фрактальных агрегатов *n*-C_{60} нано- и субмикронных размеров (вплоть до ~600 нм в диаметре) в смеси растворителей ксилол+тетрагидрофуран. Путем переноса наноразмерных фрактальных агрегатов фуллерена *n*-C_{60} из раствора на плоскую изотропную поверхность слюды установлена структурная стабильность синтезированных наноагрегатов *n*-C_{60} вне растворителя. Впервые на поверхности слюды получено полностью органическое покрытие, образованное только из одного слоя плотно расположенных к друг другу фрактальных агрегатов *n*-C_{60} субмикронных размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований АН Республики Узбекистан (проект № ОТ-Ф2-51 на тему «Фундаментальные основы синтеза новых функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики на основе фуллеренов и их производных»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. Gogotsi, V. Presser. Carbon Nanomaterials (USA, CRC Press, 2017).
2. N. Tarasenka, A. Stupak, N. Tarasenko, S. Chakrabarti, D. Mariotti, Chem. Phys. Chem. **18**, No. 9, 1074 (2017).
3. П.К. Коротков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев, Письма в ЖТФ **32**, № 2, 28 (2006).

4. Y. Yang, G. Ruan, C. Xiang, G. Wang, J.M. Tour, J. Am. Chem. Soc. **136**, No. 17, 6187 (2014).
5. Е.А. Кизима, А.В. Томчук, М.В. Авдеев, Т.В. Тропин, В.Л. Аксёнов, М.В. Коробов, Укр. физ. жур. **60**, № 9, 835 (2015).
6. R. Jullien, Comm. Cond. Mat. Phys. **13**, No. 4, 177 (1987).
7. А.И. Олемской, А.Я. Флат, УФН **163**, № 12, 1 (1993).
8. Z. Luo, D. Marson, Q.K. Ong, A. Loiudice, J. Kohlbrecher, A. Radulescu, A. KrauseHeuer, T. Darwish, S. Balog, R. Buonsanti, D. Svergun, P. Posocco, F. Stellacci, Nature Communications **9**, 1343 (2018).
9. S. Kim, T.H. Kim, J. Huh, J. Bang, S.H. Choi, ACS Macro Lett. **4**, 417 (2015).
10. Q.K. Ong, J. Reguera, P.J. Silva, M. Moglianetti, K. Harkness, M. Longobardi, ACS Nano **7**, 8529 (2013).
11. M. Moglianetti, Q.K. Ong,·J. Reguera, K. Harkness, F. Stellacci, Chem. Sci. **5**, 1232 (2014).
12. M. Shibata, T. Uchihashi, T. Ando, R. Yasuda, Sci. Rep. **5**, 8724 (2015).
13. S.A. Bakhramov, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, U.K. Makhmanov, S.P. Gofurov, Journal of the Korean Physical Society **64**, No.10, 1494 (2014).
14. U.K. Makhmanov, O.B. Ismailova, A.M. Kokhkharov, E.A. Zakhidov, S.A. Bakhramov, Physics Letters A **380**, No 24, 2081 (2016).
15. U.K. Makhmanov, O.B. Ismailova, A.M. Kokhkharov, S.A. Bakhramov, Bulletin of National University of Uzbekistan: Mathematics and Natural Sciences **1**, No 2, 66 (2018).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.370-374

AN EFFICIENT SOLAR-PUMPED Ce:Nd:YAG LASER WITH FRESNEL LENS

A.A. Sherniyozov, M.Z. Ismailov, G.A. Khalikov, Sh.D. Payziyev

Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, 100125, Tashkent, Uzbekistan; anvarsher87@yahoo.com

(Received 07.10.2019)

Бу мақолада Ce:Nd:YAG кристаллининг қуёш лазерларидаги имконияти ўрганилди. Тадқиқотда яқинда таклиф қилинган кўп-марта ўтиш имконини берадиган оптик дамлаш конфигурацияси ишлатилди. Бунда Монте-Карло ёрдамида статистик тарзда фотонлар изини топиш методидан фойдаланилди. Натижалар 1000 Вт/м^2 қуёш нурланишида 60 Вт ли лазерига эришиш мумкинлигини кўрсатди. 7.5% ли умумий ва 8.5% ли нишаб (slope) самарадорликка эришилди.

Изучен потенциал кристалла Ce:Nd:YAG в лазерах с солнечной накачкой. В исследовании недавно предложенная конфигурация многопроходной накачки и линза Френеля, 0.8 м^2, были рассмотрены с использованием статистического метода отслеживания фотонов Монте-Карло. Наши результаты показывают, что лазерная мощность 60 Вт может быть достигнута при солнечной радиации 1000 Вт/м^2, где общая и дифференциальная эффективность составляют соответственно 7.5% и 8.5%.

We studied the potential of Ce:Nd:YAG crystal in solar pumped lasers. In the study, recently proposed multi-pass pumping configuration and the Fresnel lens, 0.8 m^2, have been considered using statistical Monte-Carlo photon-tracing method. Our results show that 60 W laser power can be achieved at 1000 W/m^2 solar radiation while overall efficiency is 7.5% and the slope efficiency is around 8.5%.

I. INTRODUCTION

Extracting energy from natural resources cheaply and efficiently is an important and challenging task for humankind. Since the solar energy is abundant and free, it is a primary candidate for the exploration. Therefore, it is not surprising that researchers around the world are studying various ways and means of using solar energy. One of them, directly converting solar radiation to laser beams, is getting renewed attention. Besides being a promising direction in renewable energy industry, this solar pumped laser field by itself is an interesting subject in improving laser effectiveness and engineering efficient pumping schemes. Directly solar pumped lasers are anticipated to have a preference in extra terrestrial applications. So far, suggested terrestrial applications include materials processing and magnesium-hydrogen energy cycle [1]. In remote places, where electricity is not available, solar pumped lasers are real alternative to usual electricity-powered lasers. However, overall power-to-power efficiency of existing solar pumped lasers, which is still well below landmark two digital percent, remains a big research problem. Here, main problem is the low overall power-conversion efficiency. This is due to the low overlap between the solar spectrum and the existing lasing medium's absorption spectrum. Another major issue is that mostly used pumping schemes (pump cavities-secondary concentrators) are inefficient because of sunray's single pass or double pass through the active medium, directly lowering absorption rate

and consequently results in low overall power-conversion efficiency. In this paper, our intention is to study the potential of Ce:Nd:YAG with multi-pass pumping configuration on Fresnel lens.

II. Ce:Nd:YAG CRYSTAL

Nowadays various crystals, made from rare earth materials, are being tested as lasing medium in different setups. Here of course, final aim is to find an optimal crystal in terms of spectral, thermal and mechanical properties to design efficient lasers. In the attempt of addressing these issues, here we examine the potential of Ce:Nd:YAG crystal rod [2-4] as the active medium instead of widely popular Nd:YAG in solar pumped lasers. Reasoning usage of Ce co-doped Nd:YAG instead of pure Nd:YAG is that, in Nd:Ce:YAG, because cerium acts as a good sensitizer for Nd^{3+} ions because of its strong absorption in UV spectral region (Figure 1) and efficient non-radiative energy transfer to the Nd^{3+} excited state.

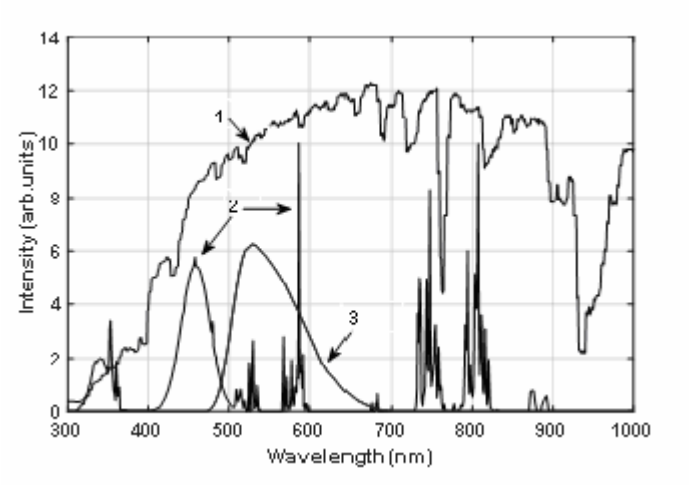


Figure 1. Standart solar spectrum (1), absorption spectrum of Ce:Nd:YAG (2), emission spectrum of Ce:YAG (3).

At the same time, the fact that emission spectrum of Ce overlaps Nd:YAG's spectrum in a region of 500–600 nm gives additional increase in the excitation of Nd atoms due to radiative energy transfer (Figure 1, curves 2 and 3). As a result, in Nd:Ce:YAG the slope efficiency can be significantly greater than that in Nd:YAG at solar pumping. Therefore, we considered solar pumped Ce:Nd:YAG laser using Fresnel lens with 1 m diameter and focal length of 0.9 m as a primary concentrator. In this study, the multi-pass side-pumping chamber, which recently proposed by our group, is being used as pumping cavity.

III. MULTIPASS PUMPING CHAMBER

Absorption length of solar photons in a crystal varies from several micrometer to hundreds of meters depending on wavelength and material properties. For example, if we consider Nd:YAG rod crystal with 2.5 mm radius and 5 cm length, absorption length varies approximately from 5 μm to 400 μm, an average or mean value is being around

100 m. Our theoretical analysis shows that 8% portion of the entire solar spectrum becomes absorbable in single or double pass through a crystal. Taking into account other losses, it can be assumed that 5% of absorbed solar photons become useful and results in around 2% overall power-conversion efficiency. It can be presumed that this is the theoretical efficiency limit of single or double pass pumping schemes [5]. As a side note, we can conclude that this 8% absorbability of solar photons point to the experimental observation that, in most cases, end pumping provides more efficient solar pumped lasers than side pumping. Here, it should be cautioned that end pumping has its own disadvantages compared to side pumping. The simple approach for the increase the absorption efficiency of side-pumped solar lasers which allows providing multi-pass pumping as effective as a multiple pass absorption technique (retro-reflector) in thin-disk lasers [6-7] have been recently proposed in [8]. It is based on the use of a special pump chamber (cavity) with silver-coated internal walls. The pump chamber is a rectangular box whose front side plays the role of a retro-reflector, which is the main difference from the existing pump cavities used in side-pumped solar lasers. Another distinctive feature of the pump cavity is that it also plays the role of a homogenizer (metallic light-guide), which ensures a uniform distribution of the pump along the length of the active medium. In order to improve the efficiency, solar photons must go through the active medium several times, that is multi-pass pumping scheme, increasing the photon absorption probability. For the case of Nd:YAG, solar spectrum's ~16% portion is absorbable solar photons, which corresponds to several meters of absorption length. For comparisons, we studied two pumping schemes as shown in Figure 2. In the considered pumping schemes it can be seen that Nd:YAG rod is located at the bottom. As already mentioned, this done with the intention of maintaining homogeneous sunray incidence on the surface of crystal. One side (wall) of the first pump cavity is left open whereas of second one is closed with circular aperture in it. Walls of pump cavities are silver coated with reflectivity of 97%.

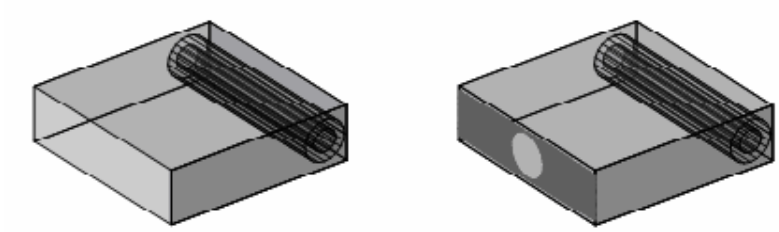


Figure 2. Pumping schemes. Left – double pass pumping scheme, right – multi-pass. Laser rod is located far side of pump cavities.

Another very important motive for choosing this simple pumping chamber is that they can be easily modified. For example, one can insert a stack of crystal rods and different kind of external solar spectrum frequency converters (down-shifters, down and/or up converters).

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

Using statistical Monte Carlo photon tracing method, we conducted comparative studies by simulation calculations with the use of Ce:Nd:YAG and Nd:YAG to demonstrate of the power Ce doped crystals and the versitality of multi-pass pumping

configuration. Our model gives for the first pump cavity 4.5% absorption rate of 8% absorbable solar photons in double pass. This corresponds to 2.3% overall power efficiency (Figure 3, Nd:YAG with double pass line). For the second pump cavity, 8.8% absorption rate of 16% absorbable solar photons in multi-pass. This improves absorption efficiency almost two times and provides 4.7% overall efficiency (Figure 3, Nd:YAG with multi pass line). Using Fresnel lens, 0.8 m^2, as first concentrator and double pass and multi pass pumping schemes, respectively, we showed that 18.7 W and 37.7 W output powers are achievable. This almost two times improvement in output power confirms efficiency of multi-pass pumping configuration.

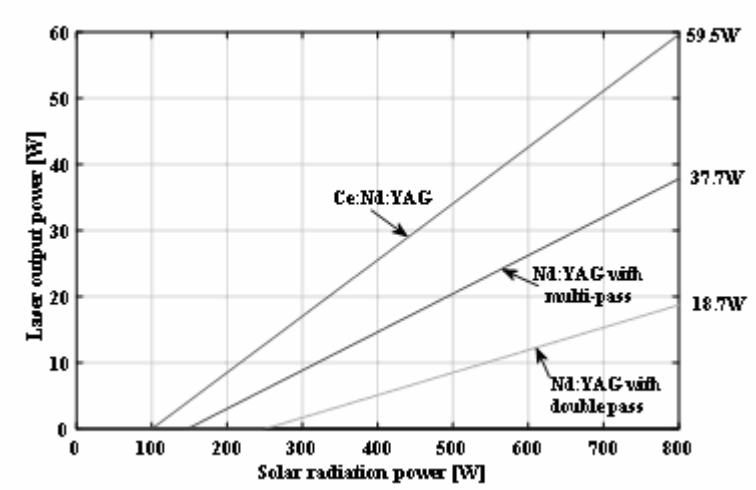


Figure 3. Laser power vs. solar power for Ce:Nd:YAG rod with a diameter of 5 mm and length of 4 cm.

After establishing versatility of the pumping scheme, Ce:Nd:YAG material which has a broad absorption band in visible region of solar spectrum has been examined. Our analysis shows more than 12% absorption rate in multi-pass in Ce:Nd:YAG crystal. As a result, 59.5 W laser power can be achieved at 1000 W/m^2 solar radiation. That is 7.5% overall efficiency (Figure 2, Ce:Nd:YAG line). Here the slope efficiency is around 8.5%, which is much higher than currently existing [5] solar pumped lasers in side pumping regime.

VI. CONCLUSION

So, we demonstarted applicability of Ce:Nd:YAG crystal with size of 5 mm diameter and 5 cm length in solar pumped lasers. Scalable and easiliy modifiable multi-pass pumping configuration and the Fresnel lens, 0.8 m^2, have been considered using statistical Monte-Carlo photon-tracing method. Our results show that 60 W laser power can be achieved at 1000 W/m^2 solar radiation while 7.5% overall efficiency and the slope efficiency is around 8.5%.

REFERENCES

1. Y. Takashi et al. Magnesium Technology 2012 (Springer, Cham, 2012).
2. J. Mares, B. Jacquier, C. Pedrini, and G. Boulon, Rev. Phys. Appl. **22**, 145 (1987).

3. P. Samuel, T. Yanagitani, H. Yagi, H. Nakao, K.I. Ueda, and S. Moorthy Babu, J. Alloys Compd. **507**, 475 (2010).
4. K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y. Fujimoto, H. Fujita, and M. Nakatsuka, J. Lumin. **143**, 10 (2013).
5. Liang, Dawei, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells **192**, 147 (2019).
6. C. Stolzenburg, A. Voss, T. Graf, M. Larionov, and A. Giesen. Proceedings of SPIE, vol. **6871**, 68710H (2008),
7. R. Leutz and A. Suzuki. Nonimaging Fresnel Lenses (Springer, 2001).
8. Sh. Payziyev, Kh. Makhmudov, Recent Advances in Photonics and Optics **2**, issue 1, 31 (2019).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.375-379

ФОТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ НАТРИЯ И НЕОДИМА

С.З. Мирзаев, Ф.Р. Ахмеджанов, В.Н. Авдиевич, Ж.О. Курбанов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А. Арифова АН РУз, Ташкент, Узбекистан

(Получена 04.10.2019)

Брэгг ёруғлик дифракцияси режимида Диксон методи ёрдамида Na ва Nd аралашмалар билан легирланган $PbMoO_4$ кристалларида фотоэластик хусусиятлари акустик тўлқинларда дифракцияланган ёруғликнинг кутубланиш йуналишига боғлиқлигини аниқлаб берилди. Кузатилган фотоэластик анизотропияси натрий ва неодим аралашма ионларнинг асосан кристаллографик Z ўқи бўйича ҳаракатланиши билан тушунтирилди.

Методом Диксона в режиме брэгговской дифракции света на акустических волнах определена зависимость фотоупругих свойств кристаллов молибдата свинца, легированных примесями натрия и неодима, от направления поляризации дифрагированного света. Наблюдаемая анизотропия фотоупругости объясняется движением примесных ионов натрия и неодима преимущественно вдоль кристаллографической оси *Z*.

The dependence of photoelastic properties of $PbMoO_4$ crystals, doped with Na and Nd impurities, on the direction of polarization of diffracted light on the acoustic waves have been determined by the Dixon method in the regime of Bragg light diffraction. The observed photoelastic anisotropy is explained by the movement of Na and Nd impurity ions in preference along the *Z* crystallographic axis.

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование фотоупругих характеристик кристаллов и анизотропии фотоупругого эффекта, помимо фундаментального интереса, является достаточно важным для определения наиболее эффективных срезов кристаллов, используемых в качестве рабочих сред, и оптимизации параметров акустооптических устройств. В общем виде эта проблема чрезвычайно сложна. Как показано в [1], даже в рамках модели Поккельса, для нахождения экстремальных направлений в кристалле, обеспечивающих максимальное значение эффективной фотоупругой постоянной, требуется решение системы из 21 нелинейных уравнений четвертого, третьего и второго порядков с тензорами высокого ранга. В связи с этим обычно рассматривают фотоупругие свойства кристаллов для конкретных геометрий акустооптического взаимодействия и для определенных срезов кристалла [2].

В настоящей работе исследованы фотоупругие свойства чистых и примесных кристаллов $PbMoO_4$, которые широко используются в качестве рабочей активной среды в акустооптических устройствах [3]. В частности, изучено влияние примесей в этих кристаллах на коэффициент акустооптического качества M_2, который был введен Диксоном [4] в качестве характеристики эффективности брэгговской дифракции на акустических волнах и определяет интенсивность дифрагированного света в данном материале независимо от размеров пьезоэлектрического преобразователя и акустической мощности:

$$M_2 = \frac{n_1^3 n_2^3 p_{эфф}^2}{\rho V^3}, \quad (1)$$

где n_1 и n_2 – коэффициенты преломления соответственно падающего и дифрагированного света, ρ – плотность, V – скорость акустической волны.

Эффективная фотоупругая постоянная, $p_{эфф}$, в соотношении (1) является сверткой значений компонентов фотоупругого тензора p_{ijkl} рассматриваемого кристалла по нормированным векторам поляризации соответственно дифрагированного и падающего света α и β, направления и поляризации акустической волны κ и γ [4]:

$$p_{эфф} = p_{ijkl}\alpha_i\beta_j\gamma_k\kappa_l . \quad (2)$$

Таким образом, коэффициент M_2 зависит от геометрии дифракции света на звуке и позволяет производить оценку акустооптических свойств материалов. Изменяя направление поляризации падающего света относительно волнового вектора и поляризации акустической волны можно воздействовать на величину эффективной фотоупругой постоянной и, в конечном итоге, управлять эффективностью брэгговской дифракции света. Такие эксперименты позволяют также выявлять наиболее оптимальные геометрии для получения наибольшей интенсивности дифрагированного света.

II. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Эксперименты проводили на чистых и легированных примесями натрия или неодима образцах $PbMoO_4$. Концентрация примесей Na и Nd составляла не более 0.3 мол.%. Образцы были ориентированы вдоль кристаллографических осей [100] и [001]. Измерения выполняли методом брэгговской дифракции света [5] на акустических волнах с частотами 400–1200 МГц, которые возбуждали кварцевыми пьезопреобразователями *X*-среза. Источником света служил гелий-неоновый лазер (λ_0=632.8·нм). Направление поляризации падающего на образец светового пучка относительно волнового вектора и поляризации акустической волны определяли с помощью поляризационного анализатора.

Для определения эффективных фотоупругих констант использовали модифицированный метод Диксона-Коэна, в котором пьезопреобразователи приклеивали как на эталонный, так и на исследуемый образец [4]. При возбуждении акустических волн со стороны эталона измеряли значения интенсивности света, дифрагированного в эталонном $I_{1э}$ и исследуемом образце I_{1x}. Затем акустические волны возбуждали со стороны образца и снова измеряли интенсивности света в образце I_{2x} и эталоне $I_{2э}$.

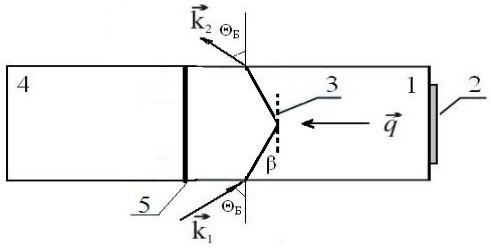


Рис. 1. Схема модифицированного метода Диксона-Коэна при возбуждении звука со стороны образца молибдата свинца.

Схема метода, когда акустические волны возбуждали со стороны образца, приведена на рис. 1. При этом применены следующие обозначения: 1 – исследуемый образец, 2 – пьезопреобразователь, 3 – фронт акустической волны, 4 – эталонный образец, 5 – склейка, **q** – волновой вектор акустической волны, $\mathbf{k_1}$ и $\mathbf{k_2}$ – волновые векторы соответственно падающего и дифрагированного света.

В качестве эталона использовали образец плавленого кварца, для которого коэффициент качества M_2 при дифракции света на продольной акустической волне принимался равным 1.56×10^{-15} с^3/кг [4]. Акустический контакт образца с эталоном осуществляли с помощью эпоксидной смолы.

Значения эффективных фотоупругих констант при различных геометриях брэгговской дифракции света определяли из соотношения [6]:

$$\left[\frac{p_{эфф}^2 n^6}{\rho V^3}\frac{n^2}{(n+1)^4}\right]_x = \left[\frac{p_{эфф}^2 n^6}{\rho V^3}\frac{n^2}{(n+1)^4}\right]_э \left(\frac{I_{1x}I_{2x}}{I_{1э}I_{2э}}\right)^{1/2}, \qquad (3)$$

где ρ – плотность кристалла; n – показатель преломления света; V – скорость акустической волны; I_{1x} и $I_{1э}$ – интенсивности света, дифрагированного соответственно в образце и эталоне при распространении акустической волны из образца в эталон; I_{2x} и $I_{2э}$ – интенсивности света при распространении акустической волны из эталона в образец.

Необходимые для расчета значения скорости акустических волн вдоль осей [100] и [001] определяли по углу брэгговской дифракции света на этих волнах с точностью примерно 0.2% [5]. Точность определения величины M_2 по отношению к эталону составляла около 20%.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе измеренных значений интенсивностей дифрагированного света в чистых и легированных образцах молибдата свинца для различных направлений и поляризаций света и акустической волны были рассчитаны эффективные фотоупругие константы $p_{эфф}$ и коэффициент акустооптического качества M_2. Для расчета использовали полученные экспериментально значения скоростей акустических волн, соотношения (1)-(3) и данные по плотности и показателям преломления из [6, 7]. Результаты расчета представлены в таблице вместе с основными характеристиками этих кристаллов. Волновые векторы **q** и **k** указывают кристаллографическое направление распространения акустических и световых волн соответственно, $\mathbf{E_0}$ – направление поляризации падающего света.

Из таблицы видно, что как в чистых, так и в легированных кристаллах $PbMoO_4$ наблюдается зависимость эффективной фотоупругой постоянной и коэффициента акустооптического качества от направления распространения акустической волны и поляризации падающего света. Наиболее сильно этот эффект проявляется в кристаллах молибдата свинца, легированных неодимом, в которых коэффициент M_2 при дифракции на акустических волнах вдоль [001] становится примерно на порядок больше, чем для тех же волн вдоль оси [100]. Обусловлено это различием в поляризации света, взаимодействующего с акустическими волнами, и, следовательно, различием в эффективных фотоупругих константах $p_{эфф}$, поскольку остальные величины, входящие в соотношение (2), почти не отличаются друг от друга во всех кристаллах. В частности, легирование кристаллов практически не

изменяет скорость распространения акустических волн вдоль кристаллографических осей.

Таблица 1. Коэффициенты акустооптического качества и фотоупругие постоянные чистых и легированных кристаллов $PbMoO_4$ (λ_0=632.8·нм)

Кристалл	**q**	**k**	$\mathbf{E_0}$	V,10^3 м·с$^{-1}$	$p_{эфф}$	M_2, 10^{-18} с^3/г
$PbMoO_4$	[100]	[010]	[001]	3.98	0.17	5.20
	[001]	[010]	[100]	3.75	0.26	24.1
$PbMoO_4$:0.3Na	[100]	[010]	[001]	3.98	0,07	2.10
	[100]	[010]	[100]	3.98	0,12	8.46
	[001]	[010]	[100]	3.72	0,15	10.6
$PbMoO_4$:0.3Nd	[100]	[010]	[001]	3.97	0,09	2.60
	[100]	[010]	[100]	3.97	0,16	13.7
	[001]	[010]	[100]	3.71	0,21	20.1

На рис. 2, представлена зависимость эффективной фотоупругой постоянной от направления поляризации света, падающего на образец $PbMoO_4$:0.3Nd вдоль кристаллографической оси [010]. Видно, что экспериментальные значения хорошо совпадают с теоретической кривой, рассчитанной из выражения [4, 6]:

$$p_{эфф}^2 = p_{11}^2 \cos^2\psi + p_{31}^2 \sin^2\psi\,, \qquad (3)$$

где ψ – угол между вектором поляризации света и осью [100] в плоскости *XOZ*.

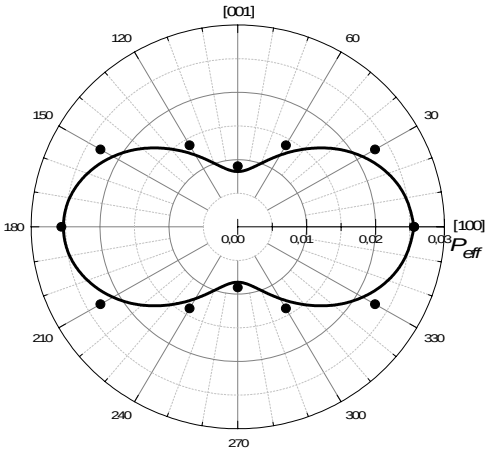


Рис. 2. Зависимость эффективной фотоупругой постоянной от направления поляризации света, падающего на кристалл $PbMoO_4$:0.3Nd вдоль оси <010>. Кривая линия – расчет, точки – эксперимент

Как видно из рис. 2, изменяя направление поляризации падающего света, можно управлять величиной эффективной фотоупругой постоянной и соответственно эффективностью брэгговской дифракции света.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным результатам, легирование кристаллов молибдата свинца примесями натрия и неодима заметно уменьшает эффективную фотоупругую константу $p_{эфф}$, особенно в случае дифракции света с поляризацией по оси [001] на продольных акустических волнах вдоль оси [100] (в 2–2.5 раза). В работе [8] в кристаллах $PbMoO_4$, легированных натрием, была обнаружена высокая подвижность ионов натрия в кристаллической решетке $PbMoO_4$. При этом движение ионов натрия имеет квазиодномерный характер и направлено преимущественно вдоль кристаллографической оси [001], что может частично подавлять фотоупругий эффект при взаимодействии акустических волн со светом, поляризованным вдоль этого же направления [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. S.T. Нарасимхамурти. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов (Москва, Мир, 1984).
2. С.Н. Антонов, А.В. Вайнер, В.В. Проклов, Ю.Г. Резвов, Журнал технической физики **80**, Вып. 9, 104-109 (2010).
3. С.Н. Антонов, Журнал технической физики **86**, вып. 10, 155-158 (2016).
4. R.W. Dixon, IEEE Trans. ED **17**, №1, 229-235 (1980).
5. О.Б. Гусев, В.В. Клудзин. Акустооптические измерения (Ленинград, ЛГУ, 1987).
6. Э.Д. Дьелесан, Д. Руайе. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов (Москва, Наука, 1982).
7. Акустические кристаллы. Справочник. Под ред. М.П. Шаскольской (Москва, Наука, 1982).
8. Ш.А. Асараов, Е.В. Чарная, Ф.Р. Ахмеджанов, В.В. Воробьев, В.Т. Габриэлян, ФТТ **34**, вып 7, 2225-2228 (1992).
9. В.Е. Лямов. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах (Москва, МГУ, 1983).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.380-385

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЯ И КРЕМНИСТЫХ СПЛАВОВ

Б.М. Абдурахманов, М.Ш. Курбанов, У.М. Нуралиев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им.У.А. Арифова АН РУз,
ул. Дурмон йули, 33, Ташкент, Узбекистан; u.nuraliyev@mail.ru
(Получена 18.10.2019)

Техник кремний ёки ферросилицийни электро ёйли печда эритиш жараёнида ҳосил бўладиган чангли чиқиндиларни (микрокремнезём) бетонда, қурилиш соҳаларида, керамика ва «суюқ шиша» олишда ишлатилиши муҳокама қилинади. Микросилика асосида микро- ва нанокарбид кремний кукинларини олиш технологияларига алоҳида эътибор берилади

Обсуждаются известные и оригинальные способы утилизации пылевых отходов в виде микрокремнезема, образующихся в процессах электродуговой выплавки технического кремния или ферросилиция, путем их использования в бетонах, строительных смесях, керамике, а также для «жидкого стекла». Особое внимание уделено технологиям получения на базе микрокремнезема микро- и наноразмерных порошков карбида кремния.

Known and original methods of utilization of dust wastes in the form of microsilica formed in the processes of electric arc smelting of technical silicon or ferrosilicium by their use in concrete, building mixtures, ceramics, as well as for "liquid glass" are discussed. Special attention is paid to the technologies of obtaining micro- and nanoscale silicon carbide powders on the basis of microsilica.

Микрокремнезем (МКЗ) [1], представляющий собой пылевые частицы, возникающие при карботермическом получении в электродуговых печах технического кремния (ТК) и кремниевых сплавов, из которых наиболее распространенным является ферросилиций (ФС), относится, с одной стороны, к экологически опасным отходам производства, с другой стороны, представляет собой ингредиент с широким спектром использования в различных областях техники. Известны технологии возврата МКЗ в основное производство, преимущественно ФС, что повышает его рентабельность, приемы использования МКЗ в качестве добавок в бетоны и строительные смеси, а также использование наноразмерных частиц SiO_2 при синтезе карбида кремния.

В этой работе приведены результаты оценки возможности использования МКЗ, возникающего в технологическом процессе выплавки ФС на Бекабадском металлургическом комбинате, в бетонах, затворяемых на основе одного из отечественных цементов, а также перспективности его использования в других отраслях, в том числе при безавтоклавном производстве "жидкого стекла".

Из [2, 3] следует, что добавка МКЗ в цементы, естественно при правильной дозировке, неизменно повышает прочностные характеристики бетонов, что особо ценно при создании плотин, фундаментов, арочных, мостовых и других бетонных несущих конструкций, в том числе особо ответственных, сложной формы, а также эксплуатируемых в условиях повышенной влажности, морозов, чередующихся перепадов температуры и т.д. Использование мирового опыта представляется

полезным для Узбекистана, находящегося в сейсмически активном регионе, где в настоящее время ведется бурное жилищное и специальное строительство.

Из рис. 1 видно, что добавка МКЗ в цементные смеси, без введения в них пластификатора, приводит к увеличению прочности бетона на сжатие, оцененное по методике, регламентированной ГОСТ 310.4-81, и этот параметр зависит от величины добавки и возраста бетона сложным образом. В общем виде зависимость прочности от величины добавки МКЗ имеет вид кривой с максимумом, приходящимся на ~15–20% содержания в исходной цементной смеси МКЗ, в то время как зависимость прочности от возраста указывает на выход этого параметра на значение, близкое к максимальному, при возрасте бетонов ~25–28 суток.

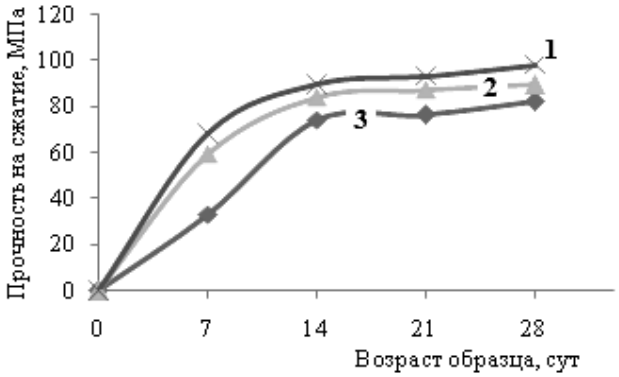


Рис. 1. Изменение прочности образцов бетонов на сжатие в зависимости от возраста при различной величине добавки в цемент МКЗ в %: 15 (1); 10 (2); цемент ППЦ 400 без добавок МКЗ (3).

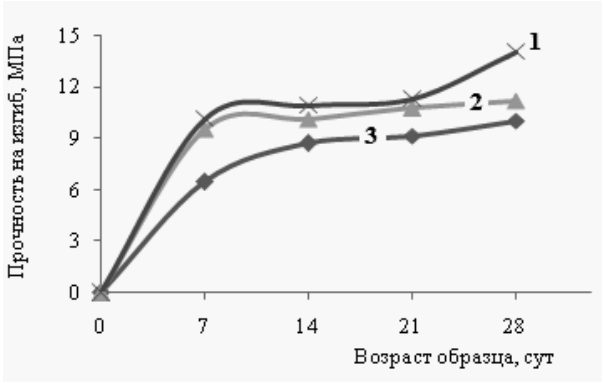


Рис. 2. Изменение прочности образцов на изгиб в зависимости от возраста при различной величине добавки в цемент МКЗ в %: 15 (1); 10 (2); цемент ППЦ 400 без добавок МКЗ (3).

Максимальное увеличение прочности бетонов на изгиб, согласно рис. 2, наблюдается при 15% замещении цемента микрокремнеземом, состоящим из частиц двуокиси кремния, имеющих форму глобул с размерами, регламентированными ТУ 00186200-12:2019 в пределах от нескольких микрометров до десятков нанометров.

Важно отметить, что нами обнаружено существенное влияние на прочностные характеристики бетонов не только описанных факторов, но и преимущественного

размера частиц используемого МКЗ, величина которых может изменяться в указанных выше достаточно широких пределах. Поэтому нами предлагается [4] вести раздельный отбор МКЗ с различным характерным размером. Это может быть достигнуто его организацией в различных местах системы эвакуации и очистки отходящих от электродуговой печи газов, то есть предлагается не смешивать, отсыпаемые в различных местах системы очистки газов пылевые отходы, а сортировать МКЗ по размерам пылевых частиц и целенаправленно их использовать для достижения максимальной эффективности как в производстве бетонов и строительных смесей, так и при синтезе клеевых композиций типа щелочного жидкого стекла [5].

Область применения МКЗ взамен или в смесях с кварцевым песком при изготовлении клеев типа жидкое стекло (ЖС), находящих широкое применение в быту, в различных отраслях промышленности и в строительстве, является менее исследованной по сравнению с применением МКЗ в бетонах. Клей (жидкое стекло) традиционно изготавливают на основе кварцевого песка с применением автоклавной технологии, связанной с нагревом исходных сырьевых компонентов до температур, намного превышающих температуру кипения воды. По этой причине автоклавный способ относят к сравнительно сложным в аппаратном воплощении и энергоёмким. В [1], наряду с автоклавным, описан способ [6], согласно которому ЖС изготавливают путем смешивания МКЗ, раствора щелочи (Na_2CO_3), обычной воды и последующей варки смеси при атмосферном давлении и при температуре в диапазоне 80–95ºС, причем время варки определяет модуль ЖС. Важно отметить, что при этом в качестве катализатора процесса используют частицы углерода, добавляемые в исходную смесь для увеличения ее теплопроводности. Для оптимизации технологии получения ЖС нами предлагается использовать смесь водного раствора щелочи и МКЗ, подаваемого взамен кварцевого песка или в смеси с ним в емкость для проведения реакции, либо техногенную пыль, образующуюся не в самой печи, как это предлагается в описанных аналогах, а на операции шихтовки, а также намеренно измельченные дополнительным помолом мелкодисперсные отходы углеродистого восстановителя, также неизбежно образующиеся в процессе шихтовки. Нетрудно заметить, что только в этом случае содержание углеродного компонента в смеси с МКЗ можно регулировать в широких пределах, в том числе перекрыть оптимальный диапазон его содержания. Столь пристальное внимание, уделенное нами получению ЖС, обусловлено также тем, что этот ингредиент используется в качестве связующего при выплавке кремнистых сплавов, в брикетах в количествах 3–6 кг на 100 кг измельченных кремнеземных шихтовых материалов, включая МКЗ, количество которого в этой части шихты, например, для выплавки ФС, может составлять благодаря внедрению нашей разработки [7] до ~40%. Поэтому оптимизация процесса получения связующего с точки зрения упрощения его получения и удешевления этого ингредиента, годовой расход которого на промышленной печи 9600 КВА может составить при организации выплавок ФС только на брикетированной шихте ~500 тонн, представляется актуальной и экономически обоснованной задачей. А конечная ее цель, безусловно, направлена на создание специализированного участка брикетирования шихты непосредственно на каждом предприятии по выплавке ТК или ФС, включающего в себя агрегаты по подготовке и смешению кварцевого песка, мелочи кварцитов, МКЗ и связующего,

которое также изготавливается на месте, с последующим формованием из этой смеси брикетов и их сушку. Внедрение этой передовой технологии позволяет повысить экологическую чистоту производства при одновременном заметном снижении его очень высокой энергоемкости. Отметим, что следующим этапом совершенствования электродуговой технологии выплавки ТК и ФС является организация непрерывной подачи шихты в горн печи в пастообразном агрегатном состоянии [8], что позволит автоматизировать технологический процесс. Подготовка такой шихты неразрывно связана с использованием связующих на основе жидких стекол.

В этой связи нами предлагается использовать, наряду с известными, например, описанными выше технологиями жидкого стекла, физически основанными на добавлении в МКЗ пылевых частиц углерода, также ее новый оптимизированный вариант (рис. 3), который предполагает раздельное использование различных фракций МКЗ, а именно, выбор для этих целей наноразмерных частиц МКЗ, что позволяет резко уменьшить роль частиц углерода, максимально снизить температуру процесса при одновременном использовании для проведения реакции синтеза ЖС тепла отходящих из электродуговой печи газов, по аналогии с использованием для этих целей геотермального тепла [9].

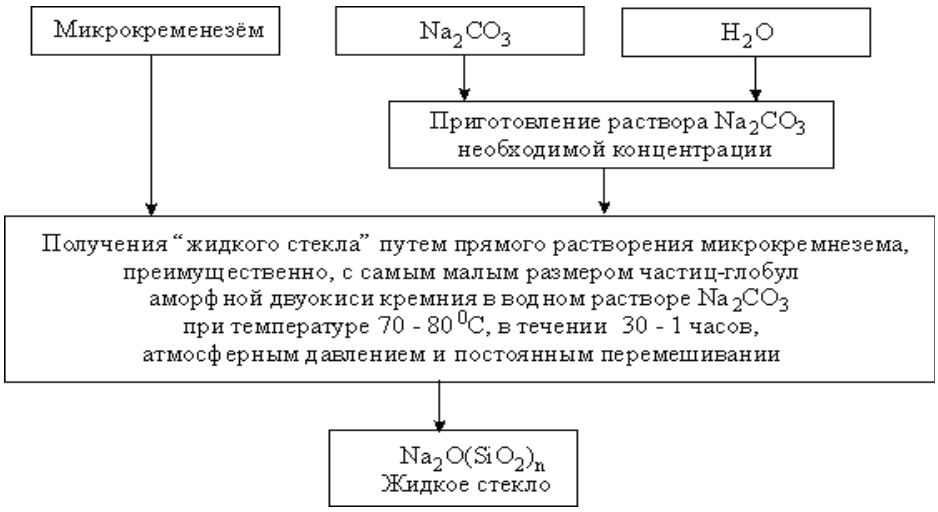


Рис. 3. Технологическая схема получения жидкого стекла на основе микрокремнезема, предполагающая отсев и использование самых мелких фракций МК и позволяющая свести к минимуму использование углеродных частиц, влияющих на цвет конечного продукта, и снизить температуру процесса до 65–75ºС.

Проведенные нами эксперименты показали не только возможность, но и практическую и экономическую целесообразность получения жидкого стекла из микрокремнезема по приведенной на рис. 3 схеме в различных вариантах, но с обязательным разделением МКЗ по фракциям, что позволяет при использовании самых мелких фракций микрокремнезема резко снизить величину добавки дополнительно размолотых отсевов углеродистого восстановителя и тем самым обеспечить получение жидкого стекла светлых оттенков при наименьших температурах технологического процесса. Не менее полезным представляется наше

предложение, касающееся использования бросового техногенного тепла, отбираемого с наружной поверхности трубопроводов системы эвакуации и очистки отходящих из электродуговой печи газов.

Необходимо указать и на огромные перспективы применения МКЗ в технологии карбида кремния (SiC) [10] и, в особенности, наноразмерных порошков этого материала, производство которого базируется в настоящее время на плазмометаллургической технологии и печном синтезе [11].

Возможный механизм печного синтеза SiC из смесей МКЗ и углеродистых восстановителей (УВ) предложен в [10], согласно которому процесс карботермического восстановления МКЗ протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Как и в случае образования самого МКЗ, происходящего в определенных зонах электродуговой печи, механизм синтеза SiC является многоканальным. Особо интересно, что в результате исследований была выделена и оценена роль размерного эффекта, то есть влияние реальных размеров частиц МКЗ и УВ, вступающих в химическое взаимодействие. На это обстоятельство нами также было обращено внимание в ходе описанных выше разработок оптимизированных технологий: затворения бетонов с использованием МКЗ; брикетирования МКЗ в смесях с кварцевым песком для возврата в виде брикетов в производство технического кремния и кремниевых сплавов; а также создания на основе МКЗ жидкого стекла. Размерный эффект в системе газ-дисперсная кристаллическая фаза проявляется в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы и соответственно повышении скорости взаимодействия, что обусловлено увеличением поверхности испарения SiO_2 и высокой адсорбционной способностью развитой поверхности примененного мелкодисперсного УВ. То есть при использовании мелких и хорошо перемешанных материалов, каковыми и являются смеси МКЗ и, например, сажи, в особенности получаемой при сжигании природного газа, первичным взаимодействием является твердофазное контактное взаимодействие SiO_2(т)+C(т), в результате которого при температурах ~1500 K образуются газообразные монооксиды кремния и углерода, а при температурах выше 1800 K – карбид кремния и дефицитный по кислороду кремнекислородный расплав. Другой канал образования SiC базируется на взаимодействии газообразного SiO с твердым углеродом, и от его проявления зависит полнота перехода кремния из МКЗ в SiC. Таким образом, согласно [10], восстановление SiO_2 до SiC преимущественно идет через образование кремнекислородного расплава, который при высоких скоростях химических реакций перерабатывается без значительного накопления. Образовавшийся SiC затем взаимодействует с упомянутым кремнекислородным расплавом до его полного исчезновения.

Необходимо отметить, что температура синтеза при использовании МКЗ может быть заметно снижена, по сравнению с традиционным вариантом печного синтеза этого материала, с использованием измельченного жильного кварца или кварцевых песков, равно как и продолжительность процесса, что позволяет снизить удельные затраты электроэнергии почти в 2 раза по сравнению с традиционной технологией получения SiC.

Важно отметить наличие опыта печного синтеза карбида кремния с размером частиц 0.2–1 мкм на основе использования брикетированной шихты, состоящей из

МКЗ и сравнительно дешевого буроугольного полукокса. При освоении в Узбекистане плазмометаллургической технологии нанопорошков карбида кремния может быть востребован опыт выплавки технического кремния и кремниевых сплавов (описанный в [12] и касающийся полной или частичной замены твердого УВ на основе древесного угля или кокса газообразным) путем подачи местного природного газа, состоящего на 93% из метана и подвергаемого при подаче непосредственно в горн электродуговой печи через центральное отверстие в графитовом электроде частичной ионизации за счет контакта с нагретой поверхностью катализатора. Эти наработки представляют первоочередной интерес для использования в условиях отсутствия в Узбекистане и вообще в государствах Центрально-Азиатского региона собственного производства высококачественного древесного угля.

Итак, при разворачивании промышленного производства технического кремния и ферросплавов в Узбекистане необходимо активно утилизировать их отходы не только путем их возврата в основное производство и использования в производстве строительных материалов и бетонов, но и в производстве клеящих композиций типа жидкого стекла и, безусловно, в сфере наиболее рентабельного и наукоемкого производства, каковым является синтез SiC описанных выше модификаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А. Лохова, И.А. Макарова, С.В. Партманская. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема (Братск, БрГТУ, 2002).
2. О.В. Кононова, А.О. Смирнов, Фундаментальные исследования № 9, 327-331 (2017).
3. Н.В. Коробов, Я.Д. Которажук, Д.С. Старчуков. Получение высокопрочного бетона с использованием комплексной добавки. Патент РФ № 2331602 от 19.03.2007.
4. Б.М. Абдурахманов, У.М. Нуралиев, М.Ш. Курбанов, М.Х. Ашуров, М.М. Адилов Заявка на патент РУз «Способ изготовления брикетов для выплавки ферросилиция» № IAP 20190219 от 21.05.2019.
5. Б.М. Абдурахманов, У.М. Нуралиев, М.Ш. Курбанов, М.Х. Ашуров, А.Б. Ниязов, Х.Б. Ашуров, М.М. Адилов. Заявка на патент РУз «Способ получения жидкого стекла» № IAP 20190266 от 18.06.2019.
6. Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова. Способ получения жидкого стекла. Патент РФ №2056353, С 0.4 В28/04 (1996).
7. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов, Ш.И. Салихов. Способ получения ферросилиция. Патент РУз № IAP 05557, №3 от 30.03.2018. Расмий ахборотнома.
8. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов, Ш.И. Салихов. Способ получения технического кремния. Патент РУз № IAP 05440 №8 от 31.08.2017. Расмий ахборотнома.
9. Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова. Способ получения жидкого стекла. Патент RU 2085489.
10. Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев, Вестник Кузбасского ГТУ № 4, 103-110 (2014).
11. О.А. Полях, В.В. Руднева. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния (монография, т 1). Ред. Г.В. Галевский (Москва, Флинта: Наука, 2007).
12. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники (Из-во «Navroz», Ташкент, 2018).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.386-390

ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА ДЛЯ ОПОРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ В СООРУЖЕНИЯХ КРЕПЛЕНИЙ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

У.А. Ёкубов, О.В. Трунилина, Б.А. Аллаев, Ш.Э. Курбанбаев, С.З. Мирзаев

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз им.У.А.Арифова, 100125 Ташкент, ул. Дурмон йули, 33, Узбекистан, bahtiyor_74_74@mail.ru
(Получена 04.10.2019)

Қуёш батарея қурилмаларини ушлаб турувчи фундаментини юқори мустаҳкамликга эга сейсмик бардошли бетон ишлаб чиқаришда, бетон-цемент аралашмаларини қориштириш мақсадида 40 нм ўлчамдаги модификацияланган SiO_2 нанозарраларини ишлатган ҳолда табиий сувни комплексли фаоллаштириш технологияси ишлаб чиқилди. Пластификатор қўлланилмаган наноқўшимчани 3 мас.% концентрациясини ишлатилиши сиқишга бардошлигини оширишига олиб келиши аниқланди. Пластификатор қўлланилмаган эталонли намуналарни тажриба намуналари билан солиштирилганда букулувчанлиги 1.8 ва мустаҳкамлиги 20% га ошишига эришилганлигини кўрсатувчи комплексли фаоллаштиришнинг физик шартлари келтирилган.

Разработана технология комплексного активирования природной воды, модифицированной наночастицами SiO_2 размером 40 нм, с целью использования для затворения бетонно-цементной смеси при изготовлении сейсмостойкого высокопрочного бетона для фундамента опорных конструкций солнечных батарей. Обнаружено, что наибольшие значения прочности на сжатие получены при использовании концентрации нанодобавки в 3 мас.% без применения пластификаторов. Приведены физические условия комплексного активирования воды затворения, позволяющие достичь для испытанных образцов в сравнении с эталонным образцом увеличения прочности на изгиб в 1.8 раз и прочности на сжатие до 20%.

Concrete strength increasing technology for the solar panel base was developed using modified by 40 nm size SiO_2 nanoparticles nature water, exposed complex activation process. Highest values of compressive strength were obtained using a concentration of nano-additive in 3 wt.% without plasticizers. The physical conditions of complex activation of the shut-off water are given, which allow to achieve for the tested samples in comparison with the reference sample an increase in bending strength of 1.8 and compressive strength of up to 20%.

I. ВВЕДЕНИЕ

Работа узлов систем солнечной энергетики в течение всего периода эксплуатации осуществляется при воздействии целого комплекса внешних факторов, к которым относятся суточные и сезонные температурные градиенты, атмосферные осадки различной интенсивности, сейсмические колебания. Все эти проявления могут приводить к изменениям в структуре сложных лёссовых и песчаных, предгорных и равнинных грунтов Узбекистана. Для опорных конструкций в сооружениях креплений солнечных батарей к их аэродинамическому сопротивлению ветровому потоку и возникающему физическому эффекту парусности, предъявляются особенно высокие требования. В таких условиях повышенное внимание уделяется материалу фундамента, который должен соответствовать необходимости обладать сейсмической стойкостью, высокой прочностью, долговечностью [1]. Свойства бетонного раствора для его заливки,

прежде всего, должны удовлетворять условиям, связанным с высокими значениями прочности на сжатие и изгиб, и обеспечивать при этом сопротивление всем видам нагрузки с учетом особенностей грунта. Для этого в процессе приготовления бетонных смесей используются различные композиционные модифицирующие вещества, позволяющие конструировать важнейшие эксплуатационные свойства [2]. Кроме того, привлекаются комплексные методики активирования воды затворения для обеспечения упрочнения и сейсмостойкости итогового продукта [3]. В работе предложена новая технология повышения прочности бетона путем комплексного активирования модифицированной наночастицами SiO_2 воды затворения акустическим и электрическим полями.

II. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНО-БЕТОННОЙ СМЕСИ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2

Рост потребления в строительной отрасли наночастиц SiO_2 различных дисперсных форм в виде золей, гелей или нанопорошков стимулирует развитие наномодифицирования бетонов по всевозможным фазовым комбинациям – твердое или жидкое состояние, включая межфазные границы структурных составляющих цементно-бетонной смеси. Значительная химическая активность модифицирующих наночастиц обусловлена высокими значениями их удельной поверхности (от 100 до 1000 $м^2/г$), они способны действовать в качестве как центров кристаллизации, так и агентов, ускоряющих процессы гидратации, что позволяет существенно снизить расход нанодобавки. Кроме того, подобный нанонаполнитель способен эффективно уменьшать пористость итогового продукта. При этом нанокремнезем может быть природного или искусственного происхождения, полученный с помощью золь-гель технологии. Методы модификации цементно-бетонной смеси наночастицами, широко применяемые на практике, зависят от используемой концентрации. Как правило, при малых концентрациях, от 0.01% до 1–5% от количества цемента, применяется добавление в воду затворения коллоидных водных растворов наночастиц – золей. При более значимых концентрациях используется добавление нанокремнезема непосредственно в цементную смесь при взаимном перемешивании. При добавлении наночастиц в микродозах важно достичь равномерного распределения нанодобавки в несущей среде, каковой является объем цементной смеси. Для этого служит дополнительная непрерывная фаза, жидкая или дисперсная. Наночастицы диоксида кремния проявляют свою активность при концентрациях на один-два порядка меньше, чем необходимые концентрации микрокремнезема, применяемые для повышения прочности на сжатие на сопоставимые величины. Это происходит потому, что при размерах от 10 до 100 нм они имеют удельную поверхность не менее 180 $м^2/г$, что на порядок выше, чем у микрокремнезема [4]. Появление наноразмерных центров направленной кристаллизации способствует развитию процесса динамического дисперсного самоармирования и структурирования межфазных границ, что приводит к упрочнению и повышению трещиностойкости бетонно-цементного камня [5]. При добавлении золя нанокремнезема как нанодобавки в воду затворения возникают условия для создания дополнительных структурных образований в цементо-бетонной смеси, которые в процессе созревания бетона, реагируя с $Ca(OH)_2$, образуют гидросиликат кальция, что способствует уменьшению пористости путем заполнения образующихся пор [6].

Экспериментальные исследования влияния нанокремнезема на прочностные свойства бетона показали, что увеличения прочности на сжатие до 20% можно достичь, отказавшись от дорогостоящего пластификатора, дополнительно применяя разработанный метод комплексной активации воды затворения акустическим полем и электрохимической обработкой.

III. ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНО-БЕТОННОЙ СМЕСИ

При проведении испытаний в качестве модифицирующей добавки применяли наноразмерный (40 нм) диоксид кремния, добавляемый в воду затворения в количестве от 3 мас.% до 10 мас.%. В качестве воды затворения использовали обычную водопроводную воду, модифицированную наноразмерной добавкой и подвергнутую процессу комплексной активации акустическим полем (частота 22 кГц, мощность 4.0 Вт/см^2) и электрохимической обработкой (напряжение 15 В, плотность тока 4.5 мА/см^2, стальные электроды) в течение 45 мин. Для приготовления бетонной смеси использовали портландцемент марки М-500 Д0 по ГОСТ 31108-2003. Образец сравнения изготавливали аналогично, но без модификации и активации воды затворения. Испытания проводили на изготовленных из бетонной смеси образцах размером 40×40×160 мм^3 на второй, седьмой и 28-ой день после их заливки по стандартным методикам («Бетоны. Методы для определения прочности по контрольным образцам (ГОСТ 10180-90))». Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Прочность на сжатие бетонно-цементных образцов на активированной воде затворения с добавкой наночастиц диоксида кремния.: 3 мас.% (ПЦ-1), 6 мас.% (ПЦ-2) и 10 мас.% (ПЦ-3).

№	Условное обозначение образцов	Прочность при сжатии, MPa (kgf/cm^2) в возрасте, дней (d)			Марка по НД
		2 d	7 d	28 d	
1	ПЦ- Д0	26.46 (270)	43,71 (436)	50,57 (516)	500
2	ПЦ-1	30,38 (310)	49,88 (509)	60,86 (621)	600
3	ПЦ-2	24,50 (250)	49,88 (509)	59,88 (611)	600
4	ПЦ-3	24,50 (250)	49,88 (509)	59,09 (603)	600

НД – нормативные документы.

Значение прочности при сжатии образца, приготовленного с использованием воды затворения с содержанием наночастиц диоксида кремния 3 мас.% (ПЦ-1) на (15–20)% превышает значение прочности при сжатии контрольного образца ПЦ-Д0 как в начальные сроки твердения (2 и 7 сут.), так и в возрасте 28 суток. Наблюдается несколько замедленное твердение образцов ПЦ-2 и ПЦ-3 с содержанием в воде затворения 6 мас.% и 10 мас.% наночастиц диоксида кремния в начальные сроки твердения (до 2 сут.). В возрасте 7 и 28 суток твердения все образцы с добавкой наночастиц диоксида кремния обладают прочностью,

превосходящей значение прочности при сжатии контрольного образца ПЦ-Д0 марки 500. Образцы, содержащие в воде затворения добавку наночастиц диоксида кремния в количестве 3%, 6% и 10%, в возрасте 28 суток характеризуются значениями прочности при сжатии, позволяющими согласно требованиям ГОСТ 10178-85 отнести их к гарантированной марке 600. Наиболее стабильными свойствами и наиболее высоким значением прочности на сжатие обладает образец ПЦ-1, изготовленный с использованием активированной воды затворения, содержащей 3 мас.% наночастиц диоксида кремния.

Кроме того, были проведены испытания прочности на изгиб данного образца в сравнении с контрольным образцом. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физические параметры бетонно-цементных образцов на активированной воде затворения с добавкой 3 мас.% наночастиц диоксида кремния

№	Эксплуатационные параметры	Разработанный состав	Образец сравнения
1	Прочность на сжатие, МПа (кгс/см^2)	60.9, (621)	50.6, (516)
2	Прочность на изгиб, МПа	2.80	1.54

Образец, изготовленный по разработанной технологии на активированной воде затворения с добавлением 3 мас.% нанокремнезема, характеризуется значениями прочности на сжатие 621 кгс/см^2, что согласно ГОСТ 10178-85 классифицирует его маркой 600, в то время как образец сравнения имеет марку 500, что указывает на возможность повышения марки бетона применением активированной по разработанной технологии воды затворения и добавлением нанокремнезема без использования дорогостоящих пластификаторов. При этом прочность на сжатие увеличивается на 20.3%, а прочность на изгиб в 1.8 раз. Из результатов видно, что в процессе испытаний бетонных смесей наиболее эффективно зарекомендовал себя комбинированный метод активации модифицированной наночастицами SiO_2 воды затворения, сочетающий ультразвуковой и электрохимический способы воздействия**.**

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный новый технологический подход, основанный на комплексной одновременной активации акустическим полем и электрохимическим воздействием модифицированной нанокремнеземом воды, используемой для затворения цементно-бетонной смеси, позволяет эффективно воздействовать на прочностные характеристики итогового материала, который приобретает заранее заданные свойства, необходимые в практическом применении [7, 8]. Благодаря синергетическим процессам в растворителе значительно повышается эффективность эксплуатационных параметров, выраженных в способности не только к упрочняющим свойствам при сжатии и при изгибе, но и к улучшению стабилизирующих и гидратируюших характеристик бетонно-цементной смеси [9]. Это свидетельствует о перспективности разработанной технологии для изготовления бетонных сооружений повышенной прочности и сейсмостойкости, что особенно актуально для фундаментов опорных конструкций солнечной энергетики в сейсмических регионах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники (Ташкент, Navroz, 2018).
2. В.Г. Батраков. Модифицированные бетоны (Москва, Стройиздат, 1998).
3. В.М. Бахир. Электрохимическая активация. Изобретения, техника, технология (Москва, Делфин Аква, 2014).
4. В.В. Потапов, А.В. Туманов, М.С. Закуражнов, А.А. Сердан, А.Н. Кашутин, К.С. Шалаев, Физика и химия стекла **39**(4), 611 (2013).
5. Патент RU 2599739.
6. Д.С. Горев, В.В. Потапов, Т.С. Горева, Н.Н. Портнягин, Современные наукоемкие технологии № 7, 26 (2018).
7. S.Z. Mirzaev, S.Q. Telyaev, Узбек. физич. журн. **14**(5-6), 322 (2012).
8. S.Z. Mirzaev, U.A. Yokubov, S.K. Telyaev. The 7-th CAS-TWAS Symposium on Green Technology (Beijing, China, p.10222, 25 July, 2018).
9. Б.М. Хрусталев, В.Н. Яглов, Я.Н. Ковалев, В.Н. Романюк, Г.А. Бурак, А.А. Меженцев, Н.С. Гуриненко, Наука и техника № 6, с 3 (2015).

Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№6) 2019 PP.391-396

ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ВТОРИЧНОГО ЛИТОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Б.М. Абдурахманов[1], А.Л. Кадыров[2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. УА Арифова АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125 Ташкент, Узбекистан; bogarab@mail.ru

[2]Худжандский государственный университет им. Б. Гафурова, пер. Мавлонбекова 1, 735700 Худжанд, Таджикистан; abdulakhatkadirov@gmail.com

(Получена 16.10.2019)

Иккиламчи қуйма поликристалл кремний технологиясини ва шунинг асосида қуёш элементларини ҳамда бошқа яримўтказгичли асбобларни яратиш бўйича қилинган мажмуавий ишлар натижалари келтирилган. Маҳаллий хом ашёдан фойдаланиб техник кремний ишлаб чиқаришни ўзлаштиришнинг истиқболлари кўриб чиқилган.

Приведены результаты комплекса работ по технологии вторичного литого поликристаллического кремния и созданию на этой основе солнечных элементов и других полупроводниковых устройств. Рассмотрены перспективы освоения производства технического кремния с использованием местного сырья.

The results of a set of works on the technology of secondary cast polycrystalline silicon and the creation on this basis of solar cells and other semiconductor devices are presented. The prospects of mastering the production of industrial silicon using local raw materials are considered.

В начале последнего десятилетия прошлого века оборонные предприятия бывшего СССР столкнулись с проблемой сворачивания заказов на изделия специального назначения. Предпринимаемые меры по их замене на товары народного потребления оказались недостаточными, и тогдашнее руководство завода «Алмос» г. Худжанда и Ленинабадского комбината редких металлов (ЛКРМ) в пгт. Чойрух-Дайрон Согдийской области предприняли шаги по освоению производства новых изделий в рамках конверсии оборонных заказов. Завод «Алмос» специализировался на выпуске кварцевых резонаторов и фильтров, 87% из которых предназначались на нужды обороны. На ЛКРМ, наряду с выплавкой редких металлов, отливали поликристаллические кремниевые матрицы из отходов ряда кремниевых производств. Производство резонаторов включало в себя операции, по своей сути не отличавшиеся от регламента изготовления солнечных элементов (СЭ) с различием только в режимах операций. Исключение составляла только операция диффузии, поэтому было принято решение освоить операцию диффузии примесей в кремний, изготовить недостающую оснастку контрольно измерительными приборами и наладить на имеющемся оборудовании завода «Алмос» выпуск СЭ с использованием в качесте сырья литого поликристаллического кремния производства ЛКРМ. Для этого установку для литья кремниевых матриц на ЛКРМ подвергли переделке под выпуск слитков параллелепипедной формы с размерами 260×260×520 мм.

В Республике Таджикистан (РТ) в те годы не было опыта изготовления ни кремния технического или полупроводникового качества, ни СЭ, и поэтому было принято решение о привлечении специалистов Института ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз (тогда Института электроники им. У.А.Арифова АН РУз) для освоения производства вторичного литого поликристаллического кремния (ВЛПК) и СЭ на его базе.

Ниже кратко описаны технология и результаты наших совместных научно-практических работ.

Слитки ВЛПК заданной формы получали на установках типа С-3179, которые первоначально предназначались для использования в качестве кремниевых матриц, а затем использовали на заводе «Кристалл» г. Ташкумыр, Кыргызстан для изготовления кварцевых тиглей большой емкости методом высокотемпературного синтеза из парогазовых смесей ($SiC1_4+H_2+O_2$) с осаждением образующейся двуокиси кремния на поверхности кремниевой матрицы. Установка была переделана для прямого литья в вакууме слитков ВЛПК с формой и электрофизическими характеристиками, приемлемыми для последующего изготовления на этой основе подложек СЭ.

Каркас установки представлял собой металлоконструкцию, выполненную из двух силовых рам, стянутых между собой болтами, на которой были установлены все основные узлы и системы. На низкой раме была установлена рабочая камера, на высокой – гидроколонна. С двух сторон к низкой раме притянуты болтами площадки обслуживания с оградительными перилами, а с третьей – каркас, на котором крепилось основное оборудование. Основные узлы и элементы для проведения технологического процесса размещали в рабочей камере, которая включала в себя верхнюю, среднюю и нижнюю царги, крышку и днище.

В верхней части рабочей камеры размещены графитовый плавильный нагреватель, снабженный водоохлаждаемыми токовводами верхней царги, боковой тепловой экран с закрепленной на нем в несколько слоев графитизированной тканью и верхний тепловой экран. В нижней части рабочей камеры размещены графитовый сборный подогревной нагреватель, также снабженный водоохлаждаемыми токовводами нижней царги, боковой тепловой экран, опирающийся на кольцо, поддерживаемое тремя опорными графитовыми скобами. На трех опорах средней царги установлен верхний тепловой экран подогревного нагревателя изложницы и снабженный сливной кремниевой пробкой кварцевый тигель, который конструктивно входит внутрь плавильного нагревателя. На двух охлаждаемых токовводах средней царги закреплен графитовый нагреватель, предназначенный для выплавления кремниевой пробки. Для наблюдения за процессом слива расплава предусмотрено смотровое окно. Боковые поверхности царги имеют рубашки охлаждения штуцера подвода и отвода хладоагента. Крышка камеры также имеет рубашку водоохлаждения и штуцер подачи в камеру инертного газа, а также термопарный ввод для замера температуры расплава.

Для вертикального перемещения элементов рабочей камеры в конструкции предусмотрена гидроколонна. Подъем верхней царги (вместе с крышкой) позволяет производить загрузку тигля, подъем всех царг – съем или установку литейной формы-изложницы. Гидроколонна представляет собой цилиндрический корпус, внутри которого на двух подшипниках скольжения перемещается плунжер. В верхнем и нижнем фланцах корпуса размещены уплотнительные манжеты.

Операция подготовки плавок кремниевых блоков для СЭ включает в себя выборку из сырья *p*-типных отходов кремниевых производств по знаку термо-ЭДС или трехзондовым методом, а также подлегирование шихты до заданного номинала добавкой p^+-типных отходов производств кремниевых однослойных эпитаксиальных структур (КОЭС) p-p^+.

Вес лигатуры рассчитывали по формуле

$$\frac{P_з(\Pi_{кр} - \Pi_{и.з.})}{K_{эф}\Pi_л},$$

где $P_з$ – вес исходной загрузки в граммах; $\Pi_{кр}$ – концентрация легирующей примеси в получаемой отливке, атом/см^3; $\Pi_{и.з.}$ – концентрация легирующей примеси в исходной загрузке, атом/см^3; $K_{эф}$ – эффективный коэффициент распределения бора в кремнии, $K_{эф}$ = 0.9; $\Pi_л$ – концентрация легирующей примеси в лигатуре, атом/см^3.

Упрощенно процесс получения ВЛПК можно описать следующим образом [2]. Плавка ведется в вакууме 5×10^{-2} мм рт.ст. с использованием графитовых прямонакальных нагревателей. После выдержки расплава в плавильном тигле с нагревателем, включением другого нагревателя расплавляется кремниевая пробка литника и расплав стекает в литьевую форму-изложницу, также снабженную отдельным нагревателем. Расплав кристаллизуется послойно от дна формы к свободной поверхности. Длительность выдержки расплава в изложнице, т.е. фактически скорость кристаллизации, является одной из основных технологических характеристик процесса, поскольку определяет размеры зерен ВЛПК, величина которых должна была превышать 300 мкм. Установленный опытным путем оптимальный диапазон длительности выдержки расплава лежит в пределах 1.5–2 ч, при этом размеры отдельных зерен гарантировано превышали 2 мм по основному объему слитка, за исключением краевых областей вдоль поверхностей, контактировавших со стенками и днищем графитовой изложницы.

После получения каждого слитка ВЛПК (рис. 1) проводили визуальные и микроскопические исследования поверхности для выявления различных макродефектов, затем после обрезки слитка со всех сторон на глубину 10 мм определяли тип проводимости продукта и его удельное сопротивление, а также его разброс по объему. Характерными структурными дефектами роста ВЛПК являются дислокации, проявляющиеся в виде дислокационных ямок травления и сеток, различные дефекты роста типа пирамид и трипирамид и, конечно, границы зерен, в основном определяющие скорость рекомбинации носителей тока в этом материале.



Рис. 1. Готовый слиток ВЛПК в разломе.

Слитки ВЛПК распускали на пластины толщиной 300 мкм, из которых изготавливали подложки для СЭ двух типоразмеров.

Геометрия фронтального контакта СЭ из ВЛПК размером 2×4 $см^2$, как и размером 4×8 $см^2$ представляла собой серию параллельных полосок с шагом 0.5 см с пересекающей их центральной токосборной шиной. На готовых СЭ с просветляющим покрытием, подложки для которых были предварительно подвергнуты шлифовке, полировке и химическому травлению с последующим созданием *p*-*n* перехода ионной имплантацией или диффузией фосфора на глубину 0.8–1.0 мкм, в случае водородной пассивации, был достигнут максимальный КПД, составляющий в условиях освещенности АМ 1 и АМ 1.5 соответственно 12.5% и 11.5%. КПД СЭ из ВЛПК без водородной пассивации составлял 9–10%. Токосъемные контакты выполняли напылением композиции титан-никель-медь на фронтальную и тыльную стороны СЭ методом вакуумного напыления в едином цикле, что придает контакту требуемую механическую прочность, обеспечивает хорошую адгезию с поверхностью кремния, малое последовательное сопротивление и коррозионную стойкость. Просветляющее покрытие из SiO_x толщиной 1150 нм, дававшее прирост КПД СЭ на 12–15%, изготавливали при T = 300 К в парах тетрахлорида кремния в токе смеси увлажненного водорода с азотом.

Анализ вольтамперных характеристик СЭ из ВЛПК с n^+-p структурой размером 2×4 $см^2$ показал следующие типичные параметры: $I_{кз}$ = 23 $мА/см^2$, U_{xx} = 0.51 В, коэффициент заполнения ff = 0.6, R_s = 50±10 Ом/кв при температуре 25°С и освещении вольфрамовой лампой с P = 0.1 $Вт/см^2$.

Исследование тестовых *p*-*n*-структур, изготовленных из обрезаемых краевых областей слитка ВЛПК, показало высокую концентрацию локальных включений, преобладание мелких, менее 100 мкм, зерен, а также то обстоятельство, что их коэффициент выпрямления обнаруживал очень сильную зависимость от температуры по сравнению с аналогичными диодными структурами из других видов поликристаллического кремния, а также из ВЛПК, но без упомянутых дефектов. Этот факт был использован нами при создании нового полупроводникового прибора – защитного устройства нити ламп накаливания (ЗУЛН) [3], представлявшего собой диод с площадью *p*-*n*-перехода 5×5 $мм^2$, размещаемый на торце цокольного контакта лампы, с резко ухудшающимися по мере нагрева пропускаемым током выпрямляющими свойствами. То есть ЗУЛН гарантировано срезал наполовину величину пускового тока, а в установившемся режиме лампа горела не в полнакала, как у всех известных подобных устройств, а на полную свою номинальную мощность.

Было также создано переносное зарядное устройство, укомплектованное СЭ из ВЛПК [4] и ряд других приборов, включая СЭ для преобразования концентрированного солнечного излучения (КСИ) с повышенной эффективностью в диапазоне КСИ 5–10 крат, а также нагреватели для бытовых приборов, однако их серийное производство, кроме ЗУЛН, наладить не удалось по той простой причине, что после разрыва хозяйственных связей между бывшими республиками СССР на ЛКРМ прекратилась отгрузка отходов кремниевых производств, находившихся в основном на Украине и в России.

В этой ситуации с учетом проведения успешных опытов по получению первого во всей Центральной Азии ТК из местного сырья [5], в Таджикистане, как и ранее в Узбекистане, началось проведение научных и опытно-промышленных работ по

получению ТК на основе изучения и использования существующих в наших странах сырьевых ресурсов.

Основные результаты, полученные в Узбекистане, приведены и подробно обсуждены в [6, 7]. Ниже впервые приведены данные, полученные в Таджикистане, в рамках «Целевой комплексной программы по широкому использованию возобновляемых источников энергии, таких как энергия солнца, ветра, биомассы, энергия подземных источников», согласно которой были исследованы сырьевые ресурсы Северного Таджикистана.

Указанный регион чрезвычайно богат кремнеземными ресурсами. На его территории геологами выявлены десятки проявлений и месторождений кварцевого сырья различных генетических типов, в том числе: осадочных кварцевых песков (Курганчи), связанных с палеогеновыми морскими отложениями; гидротермальных кварцевых жил и зон прожилкования и окварцевания (Шокадам-Булак, Кансай, Канджол, Такели и др.), связанных с магматическими эманациями: вулканогенно-гидротермальных вторичных кварцитов (Тутлы-Кудук, Токмак и др.), связанных с гипогенным окварцеванием верхнепалеозойских вулканитов.

Наиболее перспективным для разработки представляется Шокадамбулакское месторождение, где жильный кварц (ЖК) представлен многими генерациями. В отдельных пробах ЖК спорадически в ничтожном количестве встречаются галенит, пирит, гематит, барит, а также золото и серебро. Удельный вес массивного ЖК составляет 2.64–2.66 г/см^3, а пористость колеблется от 0.2 до 4–5%. Результаты химического анализа состава этого ЖК представлены в табл. 1 в сопоставлении с данными по месторождениям Узбекистана [6, 7] и данным геологов по известным месторождениям Казахстана и России, сырье из которых используется для получения ТК. В генетическом отношении Шокадамбулакское месторождение относится к гидротермальному типу. Суммарные разведанные запасы ЖК только по его восточному участку составляют 1412 тыс.т., в том числе по категориям А. В и C_1 соответственно 480, 530, 402 тыс.т.

Таблица 1. Химический состав кварцев и кварцитов различных месторождений.

Наименование месторождений	Химический состав, %				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Баническое (Россия)	98.9	0.4	0.18	0.11	Сл.
Надырбай (Казахстан)	98.8	0.25	0.26	-	-
Заргарское (Узбекистан) [6, 7]	98.9	0.1	0.4	0.3	0.1
Шокадамбулакское (Таджикистан)	98.6	0.22-1.54	-	0.06-0.89	-

Как известно, не меньшее влияние на чистоту ТК и экономические и экологические показатели его производства оказывает второй главный компонент электродуговой плавки – углеродистый восстановитель (УВ).

Лучшим УВ является древесный уголь, однако он в регионе не производится и перед технологами Таджикистана, как ранее перед коллегами из Узбекистана [6, 7], встала задача найти ему равноценную замену на основе местного сырья. Для Таджикистана перспективным, на наш взгляд, является применение антрацитов, в частности, из Назарлокского месторождения, характеристики которого приведены в табл. 2. Видно, что данный антрацит не уступает по качеству таковому из

знаменитого вьетнамского месторождения Ха-Ту, а по величине зольности сопоставим с древесным углем.

Таблица 2. Технические характеристики антрацита из Назарайлокского месторождения.

Зольность, %	Массовая доля общей влаги, %	Массовая доля серы, %	Выход летучих веществ, %
1.2–4.2	0.78–4.66	0.13–0.62	3.0–5.0

Петрографическое изучение показало, что эти угли дюрено-клареновые. Площадь залежей составляет ~25 км^2 с протяженностью ~10 км. В угленосной толще выявлены 16 угольных пластов полого-наклонного падения, мощностью 1.3–9.0 м; из них 9 являются антрацитами, остальные каменноугольные. Прогнозные ресурсы антрацитов оцениваются в 450 млн тонн, из них 60% , причём самые высококачественные, сосредоточены в 2–3 пластах.

Таким образом, результаты работ по ВЛПК, а затем по ТК в совокупности с комплексной оценкой местных сырьевых ресурсов, явились основой создания нового научного направления, изучающего технологию и электрофизические свойства немонокристаллических модификаций кремния, а также были использованы при формулирке технико-экономического обоснования на строительство в регионе предприятий по выплавке ТК и кремнистых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.M. Abdurakhmanov, T.Kh. Achilov, A.L. Kadirov, Sh.T. Kasimov, M.S. Saidov, V.Y. Tajiev, M. Khalikov, S. Khoshimov, O.I. Chechetka, Applied Solar Energy **28**, №4, 9 (1992).
2. А.Л. Кадыров. Исследование электрофизических свойств вторичного литого поликристаллического кремния и солнечных элементов на его основе. Автореферат дисс. доктора. физ.-мат. наук (Худжанд, 2018).
3. Б.М. Абдурахманов, А.Л. Кадыров, М.Ф. Умаров, Ученые записки ХГУ им. акад. Б. Гафурова №5, 12-19 (2012).
4. Ф.Х. Махмудов, Б.М. Абдурахманов. Осветительное устройство. Патент РУз (дастлабки) №695
5. B.M. Abdurakhmanov, K.P. Abdurakhmanov, B.V. Gugushvili, A.L. Kadirov et al, Applied Solar Energy **39**, №2, 102 (2003).
6. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбонов. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники (Из-во «Navroz», Ташкент, 2018).
7. М.Ш. Курбонов. Совершенствование технологии выплавки технического кремния и кремнистых сплавов. Автореферат диссертации доктора (DSc) технических наук (Ташкент, 2018).

Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№6) 2019 PP.397-404

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

1. Общие требования к подаче материалов

Редакция принимает материалы на русском и/или английском языках. Материалы, поданные на английском языке, в журнале публикуются в оригинале, на русский язык переводится только аннотация.

Прием материалов к рассмотрению осуществляется через электронный сайт **http://ufj.uz**

При онлайн регистрации необходимо руководствоваться пошаговыми инструкциями по загрузке файлов. После загрузки система автоматически преобразует их в один PDF-файл, который будет использоваться в процессе рецензирования. Рекомендуем перед отправкой проверить корректность отображения представленных материалов, прежде всего формул, таблиц, иллюстраций.

Редакция не принимает к опубликованию материалы без рекомендации (письма) научной или научно-производственной организации, название и адрес которой указываются в рукописи.

Текст статьи рекомендуется разбивать на разделы с рубрикой типа: введение и постановка задачи, методы и материалы, результаты исследования, обсуждение, заключение, благодарности (acknowledgements), литература (references).

Рукопись должна быть окончательно проверена и одобрена всеми соавторами.

При использовании в тексте сокращенных названий следует давать их расшифровку при первом упоминании.

Обзорные статьи представляются в журнал исключительно по приглашению (заказу) редакции.

Так как статьи для проверки рассылаются авторам только по электронной почте, то в случае, когда у статьи только один автор, желательно указать альтернативный адрес электронной почты на случай возможных технических проблем. В качестве альтернативного рекомендуется указывать почтовый ящик, который проверяется во время отпуска или командировки. Если у статьи несколько авторов, желательно указать адреса электронной почты двух или трех авторов, которые регулярно проверяют поступающие сообщения.

2. Требования к элементам статьи

Название статьи, максимально конкретное и информативное. Название статьи должно строго соответствовать ее содержанию, быть лаконичным, простым и однозначным для перевода на английский/русский язык.

Полный список авторов (инициалы и фамилии), необходимо указать, кто из авторов ответственен за переписку.

Место работы авторов. Полное (без сокращений) название организации с указанием почтового индекса города, страны на русском и английском языках. Если авторы работают в разных организациях, то должно быть понятно, кто и в какой именно организации работает.

Электронный адрес и телефон автора (или авторов), ответственного за переписку.

Аннотация статьи (на русском и английском языках). Аннотация статьи объемом до 200 слов должна быть информативной и подробной, описывать методы и главные результаты исследования. Аннотация не должна содержать ссылок на другие работы. Из аннотации должно быть ясно, какие вопросы поставлены для исследования и какие ответы на них получены. Не допускается использование сокращений и условных обозначений в аннотациях.

Ключевые слова (на русском и английском языках) должны содержать не более 8 слов или коротких словосочетаний, точно отражающих содержание статьи, но, по возможности, не повторяющих ее название.

3. Технические требования к оформлению

Все текстовые файлы, включая таблицы, должны быть подготовлены в текстовом редакторе Microsoft Word for Windows в форматах **.doc** или **.docx**. Формат страниц А4, поля со всех сторон – 2,0 см. Текст должен быть черного цвета, межстрочный интервал (за исключением таблиц и списка литературы) – не менее 1,15. Абзацный отступ – 1,00. Весь текст набирается шрифтом Times New Roman, кегль 12.

3.1. Основной текст

Необходимо загрузить Word-файл с текстом статьи, включая список цитируемой литературы. Текст предваряется названием с указанием авторского коллектива и его аффилиации. Название пишется прописными буквами, полужирным шрифтом и выравнивается по центру (шрифт Times New Roman, кегль 14, в конце точка не ставится). Далее одна строка пропускается и через запятую перечисляются соавторы статьи (шрифт Times New Roman, кегль 11, полужирным, выключка по центру). Впереди пишутся инициалы, затем фамилия (И.И. Андреев, К.В. Вахидов). После фамилии каждого из авторов ставится сноска с номером организации (если организация одна для всех авторов, номер ставить не следует); после фамилии автора, чей электронный адрес приводится для контактов, ставится звездочка. Снова пропускается строка и приводится название и адрес аффилированной организации шрифтом Times New Roman, уменьшенным кеглем 10, выключка по центру. Каждая организация пишется с новой строки, выравнивание по центру, при необходимости записи нумеруются.

А**ннотация** и **ключевые слова** статьи набираются шрифтом Times New Roman, кегль 11. Ниже располагается перевод **на английский язык**: названия

статьи, фамилий авторов, названий и адресов организаций, в которых выполнена работа, электронного адреса (e-mail) автора ответственного за переписку, аннотации (abstract) (перевод должен быть качественным и грамотным, объем до 200 слов) и ключевых слов.

После ключевых слов, пропуская строку, представляется наиболее соответствующий материалам статьи **PACS номер** (набор текста – шрифт Times New Roman, кегль 11, все прописные).

Основной текст отделяется от заглавия пустой строкой. Название разделов статьи набирается полужирным и прописными буквами, выравнивается по центру, в конце точка не ставится и отделяется от предыдущего раздела пустой строкой (шрифтом Times New Roman, кегль 11). Подзаголовки разделов набираются по мере углубления иерархии сначала полужирным курсивом, потом обычным курсивом, потом обычным шрифтом с подчеркиванием, выключка по центру, в конце точка не ставится.

Текст раздела набирается нормальным шрифтом без переносов с выравниванием по ширине. Строки не нумеруются. Ссылки на рисунки и таблицы должны быть в порядке упоминания их в тексте и даются в круглых скобках (рис. 1, табл. 1). Упомянутые в статьях единицы измерения должны соответствовать международной системе единиц СИ. Формулы должны быть выполнены в редакторе MathType, который встроен в Word. Размер символов: обычный символ – 12 pt, крупный индекс – 7 pt, мелкий индекс – 5 pt, крупный символ – 14 pt., мелкий символ –12 pt. Занумерованные формулы обязательно включаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте.

Благодарности и ссылки о поддержке грантами с указанием их номеров приводятся в конце основного текста.

3.2. Рисунки и таблицы

Рисунки принимаются только в компьютерном исполнении размером 7×7 см (большие рисунки не более 13×13 см) в формате типа bmp, gif, eps, tiff, ps и т.п. Рисунки должны иметь разрешение не ниже 300 dpi. Для графиков следует использовать стандартные программы типа Origin, позволяющие при необходимости редактировать их.

Подписи к рисункам (шрифт Times New Roman 10 pt) должны компенсировать минимум буквенных и цифровых обозначений, представленных на рисунке. Запись начинается с номера рисунка, который записывается кратко с прописной буквы полужирным шрифтом (Рис.), после номера ставится точка. Рисунки располагаются в тексте статьи после первого упоминания о них. Каждый рисунок дополнительно представляется в виде отдельного графического файла с разрешением не менее 300 dpi (точек на дюйм) в формате **TIFF** (*TIFF–файлы должны быть сохранены без сжатия и иметь реальный размер не менее 100x100*

мм); в названии файла рисунка должна присутствовать фамилия первого автора и номер рисунка (например, makarova_1.tiff).

Таблицы нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. После номера должно следовать название таблицы. Все графы в таблице должны иметь заголовки и разделены вертикальными линиями. Сокращение слов в таблицах не допускается. Использование других форматов, в том числе Microsoft Excel, не допускается. Подпись к таблице располагается по центру, слово «Таблица» и номер набираются курсивным шрифтом с правой стороны, название таблицы набирается полужирным шрифтом с большой буквы с новой строки, в конце точка не ставится (шрифт Times New Roman 10 pt). Таблица должна быть расположена в тексте статьи сразу после упоминания или как можно ближе к месту первого упоминания. Ссылка в тексте на таблицу дается в формате – табл. 1.

3.3. Список исползованной литературы

Список использованной литературы набирается шрифтом Times New Roman, кегль 11. Список литературы должен быть составлен в порядке цитирования в тексте и располагаться в конце статьи. Порядковые номера ссылок в тексте должны быть написаны внутри квадратных скобок (например: [1], [2]).

В литературе должно быть не менее 25 ссылок (из них желательно указывать не менее 15 ссылок на научные статьи из журналов). В литературу должны входить ссылки на актуальные научные работы узбекских и зарубежных специалистов, в первую очередь статьи, опубликованные за последние 10–15 лет в рецензируемых научных периодических изданиях (в первую очередь входящих в базу данных Scopus и WOS). **С**ледует избегать необоснованного самоцитирования, в большинстве случаев уровень самоцитирования не должен превышать 20–30%. После списка литературы приводится его транслитерация в разделе **References**. Транслитерация и перевод названия применяется только для русскоязычных источников из списка литературы. Англоязычные источники повторяются в разделе References без изменений. В литературе и в References указать DOI (Digital Object Identifier) публикации в конце каждой ссылки (при наличии).

В списке литературы указываются: имя (или инициал) и затем фамилия всех авторов, название статьи (или главы, статьи для конференции, патента и т. д.) должно быть в кавычках, название журнала или книги должно быть выделено курсивом, том, номер, нумерация первой и последней страницы через дефис, год издания.

Примеры оформления приведены ниже:

Статья в журнале: И.О.Ф. всех авторов, “Название статьи”, *Название журнала*, Том, Номер, стр., год.

Например: [12] A. Jákli, O.D. Lavrentovich, and J.V. Selinger. “Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 90, no. 4, pp. 352-364, 2018. doi.org/10.1103/RevModPhys.90.045004

***Книга*:** И.О.Ф. авторов, *Название книги*. Место издания, Издательская компания, год, стр.
Например: [15] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics.* New York: John Willey&Sons Inc., 1956.

***Статья или тезис в сборнике*:** И.О.Ф. авторов, “Название статьи”, в Название сборника конференции, год., стр.
Например: [18] G. Petratos, and M. Katramatou, “A Novel Experiment on the Quark-Gluon Structure of the Proton and Neutron”, In Forth Annual International Symposium on Physics (Athens, Greece), 18-21 July 2016, pp. 55-56.

Отдельно прилагаются:

а) направление учреждения, в котором выполнена работа (1 экз.);

б) адрес, электронная почта и контактный телефон авторов. Рисунки, таблицы и подписи к ним следует также поместить в отдельный файл или в конец статьи.

Просим авторов строго придерживаться перечисленных правил оформления рукописей. Рукописи, оформленные с нарушением правил, рассматриваться не будут.

Редколлегия

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ

Динамика намагниченности в массиве трехслойных нанодисков

В.С. Орлов[1,2,*], О.С. Зарубин[1], А.Б. Иванов[1]

[1]Институт спектроскопии РАН,
Россия, 108840, Москва, ул. Физическая, д. 5
тел.: +8(495) 851-05-79
[2]Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН,
Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 2
тел.: +8(499)137-32-48; [*]*e-mail:* boris_so@gmail.com

Аннотация. Аннотация статьи объемом до 200 слов должна быть информативной и подробной, описывать методы и главные результаты исследования. Аннотация не должна содержать ссылок на другие работы. Из аннотации должно быть ясно, какие вопросы поставлены для исследования и какие ответы на них получены. Не допускается использование сокращений и условных

обозначений, кроме общепринятых. Какие-либо библиографические ссылки не допускаются. Аннотация и ключевые слова статьи набираются шрифтом Times New Roman, кегль 11.

Ключевые слова: они должны содержать не более 8 слов или коротких словосочетаний, точно отражающих содержание статьи, но, по возможности, не повторяющих ее название. Они приводятся через запятую.

PACS

Dynamics of magnetization in an array of three-layer nanodiscs

V.S. Orlov[1,2,*], O.S. Zarubin[1], A.B. Ivanov[1]

[1]Institute of Spectroscopy of the Russian Academy of Sciences,
5, Fizicheskaya str., 108840, Moscow, Russia
tel.: +8(495) 851-05-79
[2]Institute of Physical Problems named after P.L. Kapitsa,
2, Kosigin str., 119334, Moscow, Russia
tel.: +8(499)137-32-48; [*]*e-mail:* boris_so@gmail.com

Abstract. Дается перевод аннотации на английский язык объемом до 200 слов. Перевод должен быть качественным. При переводе аннотации должна использоваться англоязычная специальная терминология. Английский вариант не должен быть механическим переводом русского текста, а обеспечивать понимание сути работы для иностранных читателей.

Keywords: Перевод ключевых слов на английский язык.

ВВЕДЕНИЕ

Этот раздел включает:

- актуальность темы исследования;
- краткий обзор литературы по теме исследования;
- постановку проблемы исследования;
- формулировку целей представленной статьи;
- формулировку тех конкретных задач, которые решают авторы для их достижения.
-

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Этот раздел должен содержать описание:

- экспериментальных или теоретических методов, используемых авторами в работе;
- материалов лабораторных или полевых исследований, данных сетевых наблюдений или иных материалов, используемых в работе, или же информации, заимствованной из литературных научных источников. Все методы и материалы, не являющиеся оригинальными авторскими, необходимо приводить со ссылками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе представляют фактические результаты исследования (текст, таблицы, графики, диаграммы, уравнения, фотографии, рисунки) и интерпретацию полученных результатов исследования, включая:

- соответствие полученных результатов гипотезе исследования;
- ограничения исследования и обобщения его результатов;
- предложения по практическому применению;
- предложения по направлению будущих исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержит краткие итоги разделов статьи без повторения формулировок, приведенных в них.

БЛАГОДАРНОСТИ (ACKNOWLEDGMENTS)

В этом разделе автор выражает:

- признательность коллегам за помощь:
- благодарность за финансовую поддержку исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № XXXX.

ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Jákli, O.D. Lavrentovich, and J.V. Selinger. “Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules”, *Reviews of modern physics*, vol. 90, no. 4, pp. 352-364, 2018. doi.org/10.1103/RevModPhys.90.045004

[2] N.V. Sibirev, M.V. Nazarenko, G.E. Cirlin, Yu.B. Samsonenko, and V.G. Dubrovskii, “The Initial Stage of Growth of Crystalline Nanowhiskers”,

Semiconductors, vol. 44, no. 1, pp. 112–115, 2010. https://doi.org/10.1134/S1063782610010197

[3] И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев, “Кластерообразование эндоэдральных металлофуллеренов с Y, Gd, Ho в растворе и на поверхности твердого тела”, *Физика твердого тела*, том 58, № 9, С. 1859-1863, 2016. https://doi.org/10.1134/S106378341609016X

[4] …

REFERENCES

[1] A. Jákli, O.D. Lavrentovich, and J.V. Selinger. “Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules”, *Reviews of modern physics*, vol. 90, no. 4, pp. 352-364, 2018. doi.org/10.1103/RevModPhys.90.045004

[2] N.V. Sibirev, M.V. Nazarenko, G.E. Cirlin, Yu.B. Samsonenko, and V.G. Dubrovskii, “The Initial Stage of Growth of Crystalline Nanowhiskers”, *Semiconductors*, vol. 44, no. 1, pp. 112–115, 2010. https://doi.org/10.1134/S1063782610010197

[3] I.E. Kareev, V.P. Bubnov, E.K. Alidjanov, S.N. Pashkevich, Yu.D. Lantux, S.N. Letuta, D.A. Razdobreev, “Klasteroobrazovanie endoedralnix metallofullerenov s Y, Gd, Ho v rastvore i na poverxnosti tverdogo tela,” [Cluster formation of endohedral metallofullerenes with Y, Gd, Ho in solution and on the surface of a solid], *Fizika tverdogo tela*, vol. 58, No. 9, pp. 1859-1863, 2016. (in Russian).

[4] …

ISSN 1025-8817

O‘ZBEKISTON FIZIKA JURNALI

1957 yilda tashkil topgan
Yilda 6 marta chiqadi

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Founded in 1957
Published 6 times a year

Основан в 1957 г.
Выходит 6 раз в год

Volume 21 **Number 6** **November-December 2019**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э.А. ЗАХИДОВ (главный редактор),
Д.Т. АЛИМОВ, М.Х. АШУРОВ, Х. Б. АШУРОВ (зам. гл. редактора),
С.А. БАХРАМОВ, Э.М. ИБРАГИМОВА, С.Л. ЛУТПУЛЛАЕВ,
Р.А. МУМИНОВ (зам. гл. редактора), Г.И. МУХАМЕДОВ, У.Х. РАСУЛЕВ,
У.С. САЛИХБАЕВ, Ф.Т. УМАРОВА (ответственный секретарь),
У.Н. ТАШКЕНБАЕВ, Ш.А. ЭГАМБЕРДЫЕВ

Адрес редколлегии:
100125 Ташкент, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33
Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз
Тел.: 998-71-262-31-69, 998-90-325-15-31; Fax: 998-71-262-32-54

O‘zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi
Академия наук Республики Узбекистан

© Академия наук Республики Узбекистан, Ташкент, 2019

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИМЕНИ У.А. АРИФОВА

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ И ФОТОНИКЕ

Конференция посвящается 80-летнему юбилею академика АН РУз

УТКУР ХАСАНОВИЧА РАСУЛЕВА

23 октября 2019
Ташкент, Узбекистан

UZBEKISTAN ACADEMY OF SCIENCES

APIFOV INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

REPUBLICAN CONFERENCE ON PHYSICAL ELECTRONICS AND PHOTONICS

Conference was devoted to 80-birthday jubilee of academician

UTKUR KHASANOVICH RASULEV

October 23, 2019
Tashkent, Uzbekistan