ISSN 1025-8817 (Print)
ISSN 2181-077X(Online)

Академия Наук Республики Узбекистан

УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 24, № 1, Январь-Март, 2022

Журнал основан в 1957 году

Учредитель: Академия Наук Республики Узбекистан

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

СОДЕРЖАНИЕ

К.К. Исмаилов. Динамика отскакивающих солитонов волн материи под действием периодически модулированного во времени взаимодействия …… 1

О.И. Сабиров, Н.А. Акбарова, У.К. Сапаев. К теории параметрического усиления коротких лазерных импульсов в нелинейных фотонных кристаллах… 8

М. Юсупов, M. Ghasemitarei, С. Мирзаев, У. Халилов. Влияние окисления плазмы на протеины: моделирование на молекулярном уровне …… 14

Р.Я. Расулов, В.Р. Расулов, Б.Б. Ахмедов, И.А. Муминов. Межзонный двухфотонный линейно-циркулярный дихроизм в узкозонных полупроводниках 19

К.А. Корабаев, О.Б. Исмаилова, У.К. Сапаев. К теории линейных и нелинейных восприимчивостей полупроводниковых сферических квантовых точек. 27

Р.Р. Жалолов, З.Ш. Шаймарданов, Ш.З. Уролов, Б.Н. Рустамова, И.Г. Турсунов. Оптические и фотокаталитические свойства наностержней ZnO и нанокомпозитных материалов ZnO/Ag ……. 33

Э.А. Захидов, Ш.К. Нематов, Л.Р. Нурумбетова, А.Й. Тургунбоев, Б.Г. Хидиров, И.Р. Бойназаров, А.А. Сапарбаев. Разработка эффективных солнечных элементов на основе неорганического $CsPbI_3$ перовскита в атмосферных условиях …… 39

М.Ю. Ташметов, Н.Б. Исматов. Исследование влияния гамма-лучей на структуру и топографию поверхности поликетона …… ……. 48

Л.О. Хаджиев, И.И. Садыков, А.М. Абдукаюмов, З.О. Усаров. Определение радиохимической чистоты и удельной активности радионуклида лютеция-177 в форме хлорида …….. 55

У.Б. Шаропов. Спектроскопия полного тока поли- и монокристаллического оксида цинка ……..... 62

М.Ш. Курбанов, У.М., Нуралиев, Ж.А. Панжиев, С.А. Тулаганов, М. Эрназаров. Опытно-промышленная установка для переработки шлаков медного производства Алмалыкского ГМК и свойства синтезированных порошков аморфного кремнезема ……..…… 67

А. Васидов, Б.Дж. Сайдуллаев, Т.М. Усманов. Измерение суммарной альфа-активности естественных радионуклидов в древних костных останках ……... 76

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

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

Издание зарегистрировано Агентством по печати и информации Республики Узбекистан 22.12.2006.
Регистрационный номер 0045
Набор и верстка выполнены в редакции журнала «Узбекский физический журнал»

Подписано в печать 19.04.22. Формат 60×84 ⅛ . Усл. печ. л. 7,3. Уч. изд. л. 8,25. Тираж 85. Заказ № **260347**

Адрес редакции: Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, Мирзо Улугбекский р-н, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
Тел.: 998-71-262-31-82, +998903251531, Fax: 998-71-262-31-83
Отпечатано: ООО «Poligrafik Tekhnology»
Ташкент, ул. Катта Миробод, 1-тор, 18А. Тел. 90-926-25-26.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

ISSN 1025-8817 (Print)
ISSN 2181-077X(Online)

Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

Volume 24, Number 1, January-March, 2022

Journal is founded in 1957 year

Founder: Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan

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

CONTENTS

K.K. Ismailov. Dynamics of a bouncing matter-wave soliton under periodically modulated atomic interaction ……..……. 1

O.I. Sabirov, N.A. Akbarova, U.K. Sapaev. On the theory of parametric amplification of short laser pulses in nonlinearity photonic crystals …… 8

M. Yusupov, M. Ghasemitarei, S. Mirzaev, U. Khalilov. Influence of plasma oxidation on proteins: modeling at the molecular level …… 14

R.Ya. Rasulov, V.R. Rasulov, B.B. Akhmedov, I.A. Muminov. Interband two-photon linear-circular dichroism in narrow-gap semiconductors …… 19

K.A. Korabaev, O.B. Ismailova, У.К. Сапаев. On theory of linear and nonlinear susceptibilities of semiconductor spherical quantum dots …… 27

R.R. Jalolov, Z.Sh. Shaymardanov, Sh.Z. Urolov, B.N. Rustamova, I.G. Tursunov. Optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposites ……... 33

E.A. Zakhidov, Sh.K. Nematov, L.R. Nurumbetova, A.Y. Turgunboev, B.G. Khidirov, I.R. Boynazarov, A.A. Saparbaev. Development of efficient solar cells based on inorganic $CsPbI_3$ perovskite in air conditions 39

M.Yu. Tashметov, N.B. Ismatov. Study of the influence of gamma-rays on the structure and topography of the polyketone surface …… 48

L.O. Khajiev, I.I. Sadikov, A.M. Abdukayumov, Z.O. Usarov. Determination of radio-chemical purity and specific activity of radionuclide lutetium-177 chloride without carrier …… 55

U.B. Sharopov. Total current spectroscopy of poli- and monocrystalline zinc oxide ……..... 62

M.Sh. Kurbanov, U.M. Nuraliev, Zh.A. Panzhiev, S.A. Tulaganov, M. Ernazarov. A pilot-industrial installation for processing copper production slag of Almalyk MMC and properties of synthetized amorphous silica powders 67

A. Vasidov, B.J. Saydullaev, T.M. Usmanov. Measurement of the total alpha activity of natural radionuclide in ancient bone remains …… 76

EDITORIAL BOARD

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

Journal is registred by Agency on press and information of Republic of Uzbekistan in 22.12.2006.
Registration number 0045
Typesetting and makeup are made in editorial office of Uzbek Journal of Physics

Passed for printing 19.04.22. Dimension of paper 60×84 1/8. Conventional printed sheet 7,3. Calculation publishing sheet 8,25.
An edition of 85 copies. Order list № **260347**
Address of editorial office: Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan, M. Ulugbek region, Dormon street 33, 100125 Tashkent, Uzbekistan
Тел.: 998-71-262-31-82, +998-90-3251531, Fax: 998-71-262-31-83
Printed: ООО «Poligrafik Tekhnology».
Tashkent, Катта Миробод, 1-тор, 18A. Tel: 90-926-25-26.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Dynamics of a bouncing matter-wave soliton under periodically modulated atomic interactions

K.K. Ismailov*

Physical-Technical Institute, Uzbek Academy of Sciences, Chingiz Aitmatov str., 2B, 100084, Tashkent, Uzbekistan

Received 05.02.2022

*Corresponding author: e-mail ismailovqodir@gmail.com, Phone: +998 99 604 24 87

Аналитически и численно рассмотрена динамика солитонов волн материи, отскакивающих от отражающей поверхности (атомного зеркала) под действием силы тяжести, когда двухчастичные взаимодействия между атомами периодически модулируются во времени. Аналитическое описание основано на вариационном подходе. Получены частоты малых колебаний центра массы и ширины солитона. Аналитические предсказания сопоставлены с результатами численного моделирования уравнения Гросса-Питаевского и найдено качественное согласие между ними.

Ключевые слова: конденсат Бозе-Эйнштейна, поле гравитации, вариационное приближение, частота колебаний.

We consider, by analytical and numerical means, the dynamics of a matter-wave soliton bouncing on the reflecting surface (atomic mirror) under the influence of gravity, when two-body interactions between atoms are periodically modulated in time. The analytical description is based on the variational approach. The frequencies of small amplitude oscillations of the soliton's center-of-mass and width are obtained. Analytical predictions are compared to the results of numerical simulations of the Gross-Pitaevskii equation and qualitative agreement between them is found.

Keywords: Bose-Einstein condensate, field of gravity, variational approach, oscillation frequencies.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.299

I. Introduction

The problem of a ball, bouncing under influence of gravitational field, on the oscillating mirror (the Fermi-Ulam model) is one of the basic models of the theory of dynamical systems, which is used for the investigation of such phenomena as Fermi acceleration [1] and dynamical chaos [2-4].

The analogue of this problem in Bose-Einstein condensate (BEC) is the bouncing of a matter-wave packet in the gravitational field above the oscillating wall (atomic mirror created by a laser beam). Altering the position of the mirror in time can emulate the Fermi-Ulam problem for matter-wave solitons, paving the way to observe many interesting phenomena, such as Fermi acceleration for cold atoms and solitons, interference of matter-wave packets, nonlinear resonances, hysteresis and dynamical chaos with matter-wave solitons [5-8]. This model is also important for the realization of time crystals [9].

It is interesting to study the periodically driven interactions between atoms and their influence on the dynamics of bouncing solitons. While the translational symmetry is not breaking by the temporal modulations of interactions, we can expect the influence of the modulations on the motion of the soliton. This possibility appears since the effective potential acting on the center-of-mass of soliton due to interaction with the mirror depends on the width of the soliton. Under the modulated interactions the width is oscillating and so we can expect the oscillations of the

effective potential. The variations of the strength of two-body interactions via the atomic scattering length can be achieved using the Feshbach resonance management technics [10].

Following the above mentioned idea, we will study the bouncing of the matter-wave soliton on the standing mirror when the atomic scattering length is periodically modulated in time. We will explore the possibility in accelerating of the soliton under such a perturbation. This model can be also considered as a prototype for the nonlinear time crystal with managed nonlinearity. The Feshbach resonance method [11-12] allows changing the force of interaction between atoms in a condensate, using an external magnetic or light field. This method has opened up great opportunities for studying the properties of the condensate.

II. Model

The model is based on the following 1D Gross-Pitaevskii equation (GPE):

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+mgx\psi+U(x)\psi+2\hbar\omega_\perp a_s|\psi|^2\psi\ , \tag{1}$$

where $\psi(x,t)$ is the wave function of the condensate trapped in a tight quasi-1D trap, x is the spatial coordinate of the wave packet above the horizontal atomic mirror, represented by the reflecting potential $U(x)$, g is the strength of the gravitational potential, $\omega_\perp$ is the trap frequency in the tightly confining radial direction, and m, a_s are the atomic mass and s-wave scattering length, respectively. The gravitational units of space and time are defined as follows

$$l_g=(\hbar^2/m^2g)^{1/3},\qquad t_g=(\hbar/mg^2)^{1/3}, \tag{2}$$

which enable to rewrite the Eq. (1) in dimensionless form

$$i\psi_t+\frac{1}{2}\psi_{xx}+\alpha x\psi+U(x)\psi+\gamma(t)|\psi|^2\psi=0, \tag{3}$$

where the new variables are defined as $x\to x/l_g$, $t\to t/t_g$, $U(x)=U(x)/mgl_g$, $\psi\to\sqrt{2\omega_\perp|a_s|t_g}\,\psi$.

To simplify further calculations we use the expression $U(x) = V_0\delta(x)$ for the reflecting barrier (atomic mirror). Hence, the external potential becomes the combination of a linear potential and delta-function type reflecting barrier

$$V(x)=\alpha x+V_0\delta(x), \tag{4}$$

where α is a parameter that represents the strength of the field of gravity, V_0 is the strength of delta-potential.

The time variation of the s-wave scattering length a_s has the following form [10]:

$$a_s=a_{bg}\left(1-\frac{\Delta}{B(t)-B_0}\right), \tag{5}$$

where a_{bg} is the scattering length outside the resonance (background scattering length), B_0 is magnetic field at which resonance occurs, Δ is the width of resonance at $B(t) = B_0$.

By taking Eq.(5) into account, the time dependent nonlinearity coefficient can be written as follows

$$\gamma(t)=\gamma_0+\epsilon\sin(\Omega t), \tag{6}$$

where $\gamma_0=2\hbar\omega_\perp a_s$ is the unperturbed coefficient of nonlinearity, ϵ, Ω are the amplitude and frequency of modulation of nonlinearity.

III. Variational approximation

It is easy to verify that Eq. (3) can be retrieved from the following Lagrangian density by utilizing the Euler-Lagrange equations

$$L=\frac{i}{2}(\psi\psi_t^*-\psi^*\psi_t)+\frac{1}{2}|\psi_x|^2-V(x)|\psi|^2-\frac{\gamma(t)}{2}|\psi|^4. \tag{7}$$

We will look for the solution in the form of hyperbolic secant function, which is the bright soliton solution of GPE in absence of the external potential $V(x)$

$$\psi(x,t)=A\,\mathrm{sech}\left(\frac{x-\zeta}{a}\right)e^{ib(x-\zeta)^2+iv(x-\zeta)+i\varphi}, \tag{8}$$

where $A(t)$, $a(t)$, $\zeta(t)$, $v(t)$, $b(t)$, $\varphi(t)$ − are the time-dependent variational parameters, meaning the amplitude, width, position of the center-of-mass, velocity, chirp and phase of the soliton, respectively. The norm of the trial function (8) represents the conserved quantity of the governing Eq. (3)

$$N=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi|^2\,dx=2aA^2. \tag{9}$$

Substituting the trial function (8) into Eq. (7) and integrating over the space variable $\bar{L}=\int_{-\infty}^{\infty}L dx$, we get the averaged Lagrangian

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

$$\bar{L} = N\left[\frac{\pi^2}{12}a^2 b_t + \frac{\pi^2}{6}a^2 b^2 - \frac{1}{2}\zeta_t^2 + \varphi_t + \frac{1}{6a^2} - \right.$$
$$\left. - \alpha\zeta - \frac{V_0}{2a}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right) - \frac{\gamma(t)N}{6a}\right]. \quad (10)$$

Applying the Euler-Lagrange equations to Eq. (10) leads to the following system of equations for the width and center-of-mass position of the soliton with a time-dependent coefficient of nonlinearity

$$a_{tt} = \frac{4}{\pi^2 a^3} - \frac{6V_0}{\pi^2 a^2}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right)\left[1 - \frac{2\zeta}{a}\tanh\left(\frac{\zeta}{a}\right)\right] - \frac{2\gamma(t)N}{\pi^2 a^2}, \quad (11)$$

$$\zeta_{tt} = \alpha - \frac{V_0}{a^2}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right)\tanh\left(\frac{\zeta}{a}\right). \quad (12)$$

These equations can be written in the form of Newton's equations $a_{tt} = -\partial U_1 / \partial a$, $\zeta_{tt} = -\partial U_2 / \partial \zeta$ for a unit mass particle in an anharmonic potential

$$U_1(a) = \frac{2}{\pi^2 a^2} - \frac{6V_0}{\pi^2 a}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right) - \frac{2\gamma(t)N}{\pi^2 a}, \quad (13)$$

$$U_2(\zeta) = -\alpha\zeta - \frac{V_0}{2a}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right). \quad (14)$$

Expressions for potential functions Eq. (13) and Eq. (14) are obtained assuming one of the variables (ζ or a) is constant, corresponding to the minimum of the potential, while the other changes slightly near its equilibrium. More general expression for the potential can be obtained as follows. We rewrite the Lagrange function with kinetic and potential energy parts separated, excluding the chirp and phase parameters:

$$\bar{L} = T - U = \frac{a_t^2}{2} + \frac{\beta\zeta_t^2}{2} - \frac{2}{\pi^2 a^2} + \frac{12}{\pi^2}\alpha\zeta + \frac{6V_0}{\pi^2 a}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right) + \frac{2\gamma(t)N}{\pi^2 a}, \quad (15)$$

where $\beta = 12/\pi^2$, and the expression for general potential function takes the following form:

$$U(\zeta, a) = \frac{2}{\pi^2 a^2} - \frac{12}{\pi^2}\alpha\zeta - \frac{6V_0}{\pi^2 a}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta}{a}\right) - \frac{2\gamma(t)N}{\pi^2 a}. \quad (16)$$

Now we perform the following numerical experiment. We choose the equilibrium point above the reflecting surface as the initial position of the soliton's center-of-mass, where the force of attraction due to gravity is balanced by the force of repulsion of the soliton from the surface (delta-barrier). This corresponds to the minimum point on the potential curve $U_2(\zeta)$, $\zeta = 2.77$. In this case, the width of the soliton is determined from the condition of the minimum on the curve $U_1(a)$ and is equal to $a_0 = 0.89$ (see Fig. 1a, b). The fixed points (ζ_0, a_0) can be found using the Eq. (16) as well by searching the local minimum in two-dimensional parameter space. Apparently the minimum is located within the dashed island of Fig. 1c

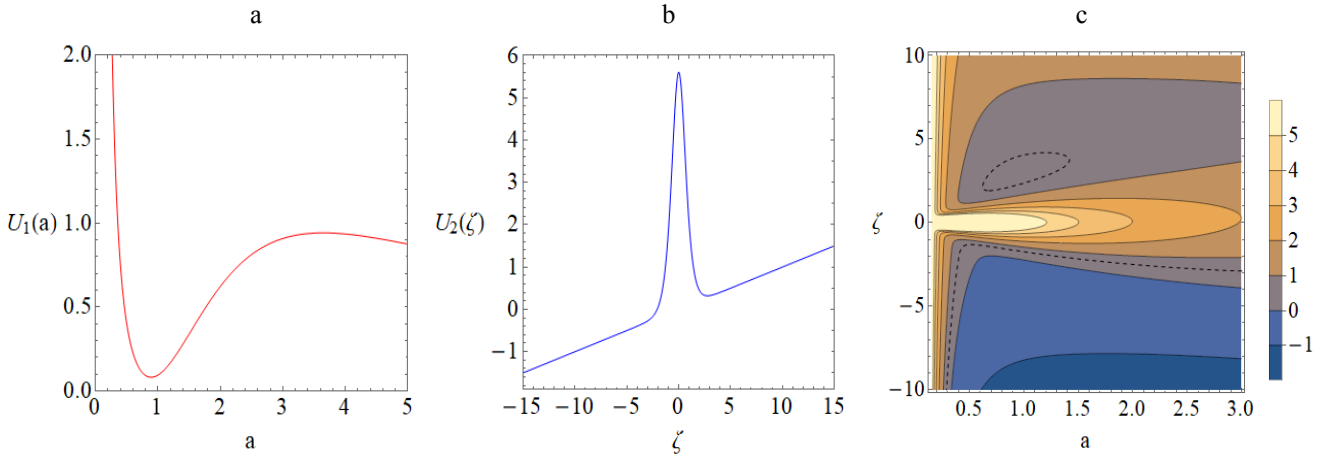


Figure 1. Potential function for width (a) and center-of-mass position (b) of the soliton. A parametric plot for general potential function (c). Parameter values are $\alpha = -0.1$, $V_0 = -10$, $N = 1$, $\gamma_0 = 1$, $\epsilon = 0$, $\zeta_0 = 2.77$, $a_0 = 0.89$.

IV. Normal modes

To analyze small amplitude dynamics of the system we linearize the coupled ordinary differential equations (11)-(12), derived from the variational approximation method (VA). To this end we expand the corresponding solutions near the equilibrium points $a = a_0 + \delta a$, $\zeta = \zeta_0 + \delta\zeta$, where δa and $\delta\zeta$ are small displacements:

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

$$\delta a_{tt} + \omega_a^2 \delta a = C_1 \delta\zeta + \Lambda \sin(\Omega t), \quad (17)$$

$$\delta\zeta_{tt} + \omega_\zeta^2 \delta\zeta = C_2 \delta a, \quad (18)$$

where ω_a and ω_ζ are called partial frequencies [13], which can be derived from original equations at stationary points, C_1, C_2, Λ are constants that depend on the initial parameters

$$\omega_a^2 = \frac{12}{\pi^2 a_0^4} - \frac{4\gamma(t)N}{\pi^2 a_0^3} - \frac{12V_0}{\pi^2 a_0^3}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\times \times\left[1 - \frac{\zeta_0^2}{a_0^2} - 4\frac{\zeta_0}{a_0}\tanh\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right) + 3\frac{\zeta_0^2}{a_0^2}\tanh^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\right], \quad (19)$$

$$\omega_\zeta^2 = \frac{V_0}{a_0^3}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\left[1 - 3\tanh^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\right], \quad (20)$$

$$C_1 = \frac{12V_0\zeta_0}{\pi^2 a_0^4}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\left[1 + \frac{2a_0}{\zeta_0}\tanh\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right) - 3\tanh^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\right], \quad (21)$$

$$C_2 = \frac{V_0\zeta_0}{a_0^4}\operatorname{sech}^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\left[1 + \frac{2a_0}{\zeta_0}\tanh\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right) - 3\tanh^2\left(\frac{\zeta_0}{a_0}\right)\right], \quad (22)$$

$$\Lambda = -\frac{2\epsilon N}{\pi^2 a_0^2}. \quad (23)$$

At $\epsilon = 0$ the time-dependent coefficient of nonlinearity becomes constant, $\gamma(t) = \gamma_0$. Thus, it is convenient to seek for the solutions of Eq. (17) and Eq.(18) as $\delta a = pe^{i\Omega t}$, $\delta\zeta = qe^{i\Omega t}$, where p and q are real parameters representing the amplitude of small oscillations for width and center of mass position, respectively. After performing the corresponding derivatives and inserting the outcome into the equations, the following 4-th order algebraic equation for the frequency Ω is obtained

$$\Omega^4 - (\omega_a^2 + \omega_\zeta^2)\Omega^2 + \omega_a^2\omega_\zeta^2 - C_1C_2 = 0. \quad (24)$$

Solution of Eq. (24) gives us the frequencies, which are known as *normal modes*

$$\Omega_{1,2}^2 = \frac{\omega_a^2 + \omega_\zeta^2 \mp \sqrt{(\omega_a^2 - \omega_\zeta^2)^2 + 4C_1C_2}}{2}, \quad (25)$$

It is evident from the Eq. (25) that the normal frequencies lie outside the interval of partial frequencies, that is, $\Omega_1 < \omega_\zeta$ and $\Omega_2 > \omega_a$ (to be specific, we consider $\omega_\zeta < \omega_a$). Relations of this kind for systems with many degrees of freedom are known under the name of Rayleigh theorems [14].

Dependence of $\Omega_{1,2}$ on ω_ζ is shown in Figure 2a. It can be seen that the difference between the normal frequencies $\Omega_{1,2}$ and the partial $\omega_{a,\zeta}$ at small $\sqrt{C_1C_2}$ is insignificant everywhere, except for the region of degeneracy $|\omega_a^2 - \omega_\zeta^2| \lesssim \sqrt{C_1C_2}$. At sufficiently small ω_ζ, one of the normal frequencies becomes imaginary, the system ceases to be stable.

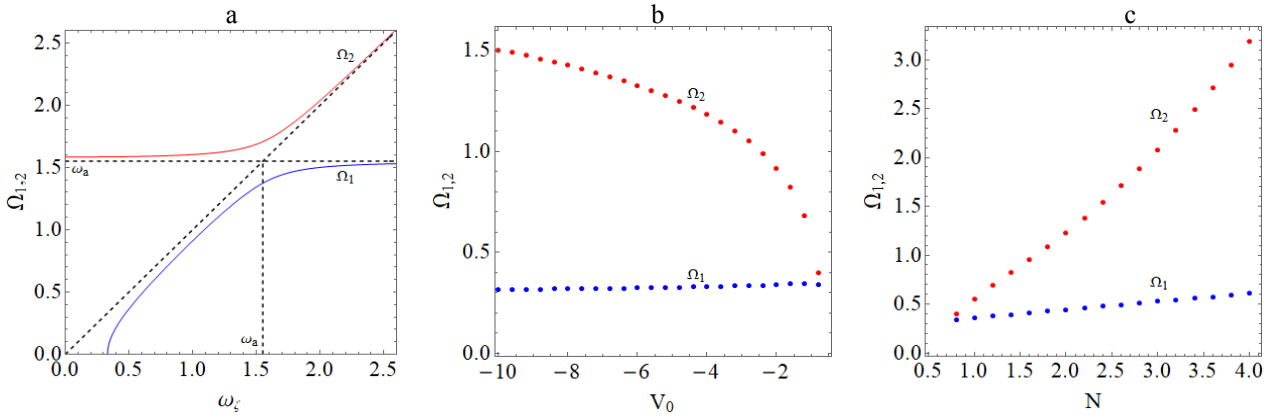


Figure 2. a) Relation between the normal and partial frequencies. Parameters: $V_0 = -10$, $N = 1$, $\zeta_0 = 2.77$, $a_0 = 0.89$, b) and c) describe the dependence of normal frequencies on the strength of reflecting barrier and the norm of matter wave, when $N = 0.8$, and $V_0 = -0.8$, respectively. Other parameters $\alpha = -0.1$, $\gamma_0 = 1$ and $\epsilon = 0$ are the same for all three figures.

The Figure 2b illustrates that Ω_2 declines faster with respect to V_0, when the norm is fixed, while Ω_1 holds its initial value. On the contrary, if the strength of reflecting barrier is constant and the norm of the

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

soliton increases, then Ω_2 grows faster than Ω_1.

Moreover at certain values of initial parameters (see Fig. 2b,c), the normal frequencies become almost equal $\Omega_1 \approx \Omega_2$.

V. Numerical analysis

Numerical simulations of Eq. (17) and Eq. (18) give the opportunity to observe if resonance phenomena in the system take place. With this objective we periodically change the coefficient of nonlinearity in time according to Eq. (6) with frequencies $\Omega_{1,2}$, estimated using Eq. (25). The result is presented in Fig. 3.

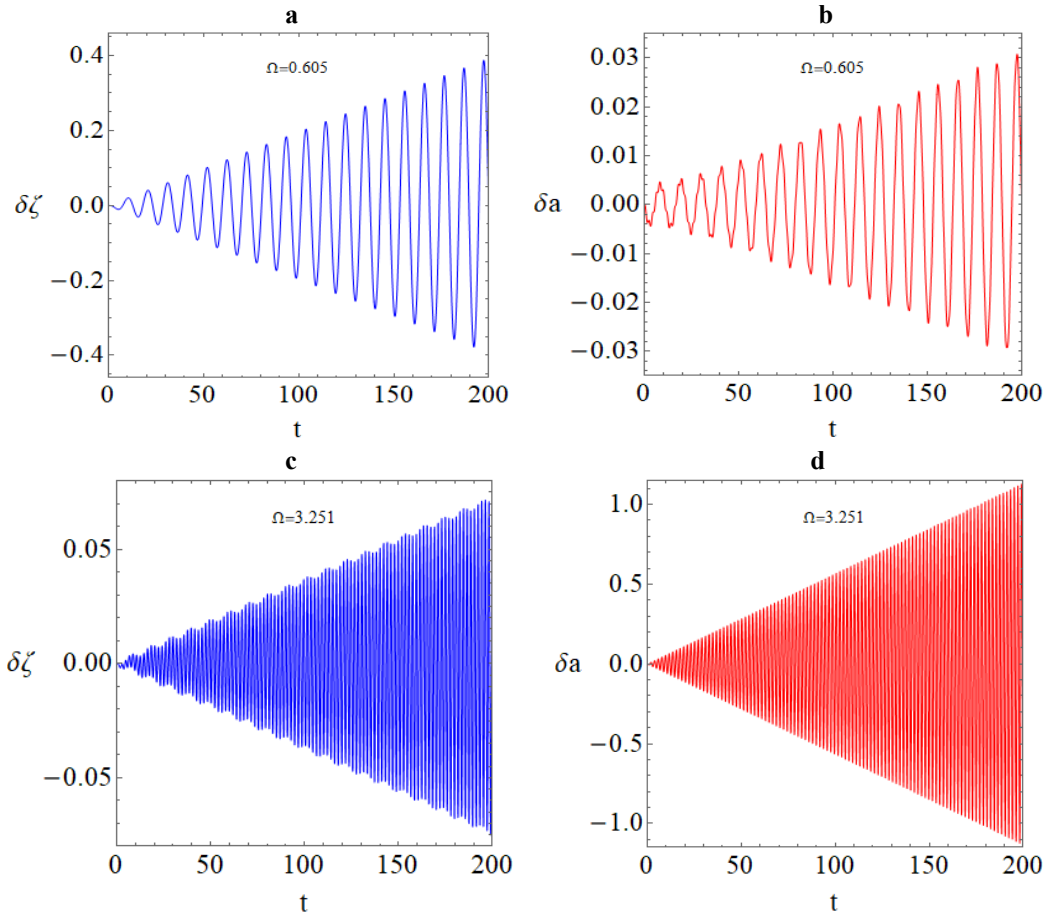


Figure 3. Small oscillation dynamics of the center of mass and width Eqs. (17)-(18) of a soliton with a periodic variation of the coefficient of nonlinearity. Parameter values: $\alpha = -0.1$, $V_0 = -1$, $\gamma_0 = 1$, $N = 4$, $\zeta_0 = 1.21$, $a_0 = 0.46$, $\epsilon = 0.01$, $\Omega_1 = 0.605$, $\Omega_2 = 3.251$.

As it was expected from coupled equations (17)-(18), which include the term $\Lambda\sin(\Omega t)$ that acts on the system as external force, the resonance occurs at both of the normal frequencies

Finally, we compare the prediction of the variational approximation for the position of the center-of-mass Eq. (11) and width Eq. (12) of the soliton and numerical solution of the Gross-Pitaevskii equation (see Fig. 4).The initial position of the center-of-mass corresponds to a stationary position above the surface ζ_0, for which the downward gravitational force is balanced by the upward repulsion from the surface. The modulation frequency of the nonlinearity is equal to the frequency of small amplitude oscillations of the center-of-mass and the width of the soliton near the equilibrium points. This corresponds to the condition of nonlinear resonance. It can be noticed that when perturbation coefficient ϵ is sufficiently small, VA method gives quite accurate predictions, consistent with numerical simulations of the GPE (see Fig. 4a,b). However, if ϵ gets bigger values, the results deviate for the width parameter (Fig. 4.c-f).

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

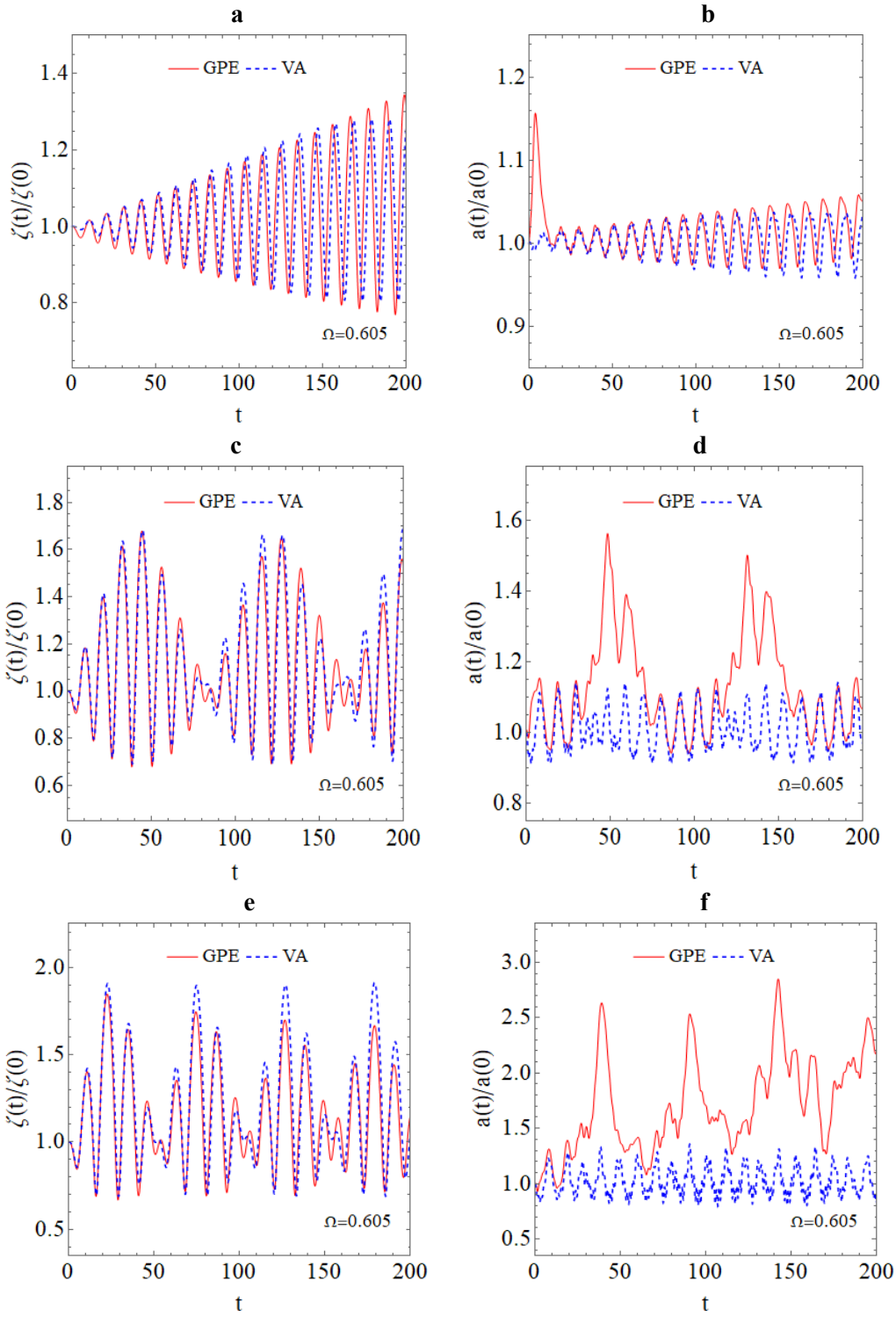


Figure 4. Comparison of the time-dependence of center-of-mass and width of the soliton, when the coefficient of nonlinearity is periodically varied in time. Parameter values: $\alpha = -0.1$, $V_0 = -1$, $N = 4$, $\zeta_0 = 1.21$, $a_0 = 0.46$, $\gamma_0 = 1$, $\Omega_1 = 0.605$. The perturbation coefficient $\epsilon = 0.01$ for a-b, $\epsilon = 0.1$ for c-d, $\epsilon = 0.2$ for e-f. For visual convenience we plot $\zeta(t)/\zeta_0$ and $a(t)/a_0$.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

VI. Conclusion

We have studied the bouncing dynamics of a matter-wave soliton above the reflecting potential barrier (atomic mirror), under the influence of gravitational field and periodically varying in time atomic interactions. To investigate the dynamics of soliton's width and center-of-mass coordinate the variational approach has been employed, and a system of coupled nonlinear ODEs for these parameters is derived.By analyzing the small amplitude dynamics of the soliton we find the normal mode frequencies, that are consistent with numerical simulations of the governing GPE. The nonlinear resonances in the matter-wave soliton's width and center-of-mass position are observed.

References

[1] E. Fermi. Phys. Rev.**75**, 1169 (1949).
[2] A.J. Lichtenberg, M. A. Lieberman. Regular and Chaotic Dynamics (Springer, 2013).
[3] G.M. Zaslavskij, B.V. Chirikov. On the Mechanism of Fermi Acceleration In The One-Dimensional Case. (Novosibirsk University, 1964).
[4] L.D.Pustyl'nikov. Theor. Math. Phys. **77**, 154-160 (1988).
[5] A. Benseghir, W.A.T. Wan Abdullah, B.B. Baizakov, and F.Kh. Abdullaev. Phys. Rev. A **90**, 023607 (2014).
[6] Kh. P. Khamrakulov. Int. J. Mod. Phys. B **28**, 1450198 (2014).
[7] N.N. Rosanov and N.V. Vysotina. Phys. Rev. A **91**, 013622 (2015).
[8] N.V. Vysotina and N.N. Rosanov. Journal of Experimental and Theoretical Physics **123**, 5158 (2016).
[9] K. Sacha and J. Zakrzewski. Reports on Progress in Physics **81**, 016401 (2017).
[10] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, E. Tiesinga. Rev. Mod. Phys. **82**, 1225 (2010).
[11] E. Timmermans, P. Tommasini, M. Hussein, A. man. ,Phys. Rep. **315**, 199 (1999).
[12] T. Kohler, K. Goral, and P.S. Julienne. Rev. Mod. Phys. **78**, 1311 (2006).
[13] L.I. Mandelshtam. Lectures on the theory of oscillations. (Nauka, Moscow, 1972).
[14] J.W. Strutt, B. Rayleigh. The theory of sound, Vol. I. 2-nd Ed (London, 1926).

Даврий модуляцияланган атом ўзаро таъсири остида сакровчи материя-тўлқин солитонининг динамикаси

К. К. Исмаилов

Ўзбекистон Фанлар Академияси Физика-техника институти, Чингиз Айтматов куч, 2В, 100084, Тошкент, Ўзбекистон

Атомлар орасидаги икки жисмли ўзаро таъсирлашувлар вақт бўйича даврий модуляцияланганда, тортишиш майдони таъсирида қайтарувчи юзада (атом кўзгу) материя-тўлқини солитонининг сакраш динамикаси аналитик ва сонли усуллар ёрдамида кўриб чиқилади. Аналитик тавсиф вариацион яқинлашув методига асосланади. Солитон масса маркази ва кенглигининг кичик амплитудали тебранишлари частоталари олинади. Аналитик усулда олинган натижалар Гросс-Питаевски тенгламасининг сонли ечими билан таққосланади ва улар ўртасидаги сифат мувофиқлиги топилади.

Калит сўзлар: Бозе-Эйнштейн конденсати, тортишиш майдони, вариацион яқинлашув, тебраниш частоталари.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

К теории параметрического усиления коротких лазерных импульсов в нелинейных фотонных кристаллах

О.И. Сабиров, Н.А. Акбарова, У.К. Сапаев*

Ташкентский государственный технический университет им И. Каримова, ул. Университетская 4, 100095, Ташкент, Узбекистан

Получена 21.12.2021.

*Corresponding author: e-mail usapaev@gmail.com, Phone: +998 93 551 82 31, Fax: +998 71 246 4600

Теоретически исследован процесс параметрического усиления коротких (фемтосекундных) лазерных импульсов в кристаллах с регулярной доменной структурой. Основное внимание уделено на формирование сигнального импульса при влиянии дисперсии среды и кубической нелинейности керровского типа. Показано, что незначительное изменение размера доменов от их точного значения, определяемого когерентной длиной, может значительно увеличить эффективность сигнальной волны. Это объясняется тем, что фазовые сдвиги, вызванные влияниями нелинейности третьего порядка и дисперсии среды (как правило, они влияют только на обобщенные фазы нелинейного взаимодействия волн), могут частично компенсироваться влиянием «избыточного» волнового числа нелинейной решетки. На основе полученных результатов проанализированы оптимальные значения размера доменов, при которых наблюдается максимальная эффективность генерации сигнальной волны в условиях самовоздействия и нестационарности.

Ключевые слова: чирп, квазисинхронизм, нелинейный фотонный кристалл, параметрическое усиление.

The process of parametric amplification of short (femtosecond) laser pulses in crystals with a regular domain structure is theoretically studied. The main attention is paid to the formation of a signal pulse under the influence of the medium dispersion and cubic nonlinearity of the Kerr type. It is shown that an insignificant change in the size of domains from their exact value, which is determined by the coherent length, can significantly increase the efficiency of the signal wave. This is due to the fact that phase shifts caused by the effects of third-order nonlinearity and dispersion of the medium (as a rule, they both only affect the generalized phases of nonlinear interaction of waves), can be partially compensated by the influence of the "excess" wavenumber of the nonlinear grating. On the basis of results obtained, the optimal values of the domain size are analyzed at which maximum efficiency of signal wave generation is observed under conditions of self action and nonstationarity.

Keywords: chirp, quasi-phase matching, nonlinear photonic crystals, parametric amplification

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.300

I. Введение

Для решения большинства прикладных и фундаментальных задач лазерной физики часто требуется преобразовать частоты лазерного излучения в те диапазоны спектра, где прямая лазерная генерация невозможна или малоэффективна. В связи с этим используются различные типы процессов преобразования частоты в квадратичных нелинейно-оптических средах. Несмотря на их обилие, параметрическое усиление (ПУ) лазерного излучения занимает особое место. Это связано с тем, что этот процесс позволяет плавно преобразовать лазерное излучение в различный

диапазон спектра и значительно усилить энергию сигнальной волны при присутствии мощной волны накачки, если выполняется условие фазового синхронизма (или условие квази-синхронизма в нелинейных фотонных кристаллах (НФК)) в традиционных анизотропных кристаллах.

Обычно ПУ можно реализовать как в объёмных нелинейно-оптических кристаллах, так и в периодически поляризованных кристаллах (см., н-р, последние обзоры [1, 2] и ссылки в них). Последнее в настоящее время широко применяется на практике, благодаря усовершенствованию технологии выращивания таких кристаллов [3]. Такие нелинейно-оптические решетки при ПУ могут быть ориентированы к любым длинам волн лазерных излучений. При этом условие квази-синхронизма выполняется с помощью изменения знака нелинейности второго порядка от домена к домену [4-6].

Высокоэнергетическая эффективность сигнальной волны при ПУ является одним из важных параметров, который требуется достичь на практике. Для этого необходимо использовать высокоинтенсивные излучения накачки. Это связано с тем, что высокоэффективные преобразования частоты, в том числе ПУ, прямо пропорциональны интенсивности лазера. В свою очередь, когерентные источники с высокой энергией имеют место в коротких лазерных импульсах. Однако использование коротких лазерных импульсов высокой энергии может приводить к двум ограничивающим эффектам. Первый – это увеличение влияния нелинейности третьего порядка, второй – влияние дисперсии среды. Первый эффект зависит от интенсивности падающего излучения и вызывает дополнительное изменение показателя преломления среды, тем самым нарушает условие квази-синхронизма. Второй приводит к задержке импульсов относительно друг друга и увеличению временного профиля взаимодействующих импульсов в первом и втором порядках дисперсии соответственно. Оба эти эффекта сильно ограничивают эффективность сигнальной волны при ПУ коротких лазерных импульсов.

Необходимо отметить, что указанная проблема успешно решалась с помощью использования чирпированного импульса сигнальной волны на входе в нелинейный кристалл [7, 8]. Однако данный метод требует сложных экспериментальных инструментов и может вызывать частичную потерю энергии.

В данной работе теоретически будет показано, что небольшое изменение размера доменов НФК существенно влияет на формирование импульса сигнальной волны при ПУ коротких лазерных импульсов в условиях нестационарности и самовоздействия.

II. Описание объекта и методов исследования

В процессе ПУ на вход в нелинейный кристалл падает некоторая высокочастотная волна накачки ω_p и слабая сигнальная волна ω_s. По условию $\omega_p = \omega_s+\omega_i$ на выходе кристалла получаем мощную сигнальную волну ω_s и холостую волну ω_i. Процесс ПУ в условиях нестационарности и самовоздействия описывается системой уравнений (взаимодействие *ee-e*):

$$\begin{aligned}
\hat{M}_s A_s &= -\frac{4\pi i d_{eff}}{n_s\lambda_s}\delta(z)A_i^* A_p e^{-i\Delta kz} - \\
&-\frac{3\pi i}{n_s\lambda_s}A_s\chi^{(3)}\left[|A_s|^2+2|A_i|^2+2|A_p|^2\right]; \\
\hat{M}_i A_i &= -\frac{4\pi i d_{eff}}{n_i\lambda_i}\delta(z)A_s^* A_p e^{-i\Delta kz} - \\
&-\frac{3\pi i}{n_i\lambda_i}A_i\chi^{(3)}\left[|A_i|^2+2|A_s|^2+2|A_p|^2\right]; \\
\hat{M}_p A_p &= -\frac{4\pi i d_{eff}}{n_p\lambda_p}\delta(z)A_i A_s e^{i\Delta kz} - \\
&-\frac{3\pi i}{n_p\lambda_p}A_p\chi^{(3)}\left[|A_p|^2+2|A_s|^2+2|A_i|^2\right]
\end{aligned} \qquad (1)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned}
&A_p(z=0,t) = A_0\exp\left(-2\ln 2(t/\tau)^2\right); \\
&A_s(z=0,t) = 10^{-4}A_p(z=0,t); \\
&A_i(z=0,t) = 0
\end{aligned} \qquad . \qquad (2)$$

Здесь A_p, A_s и A_i – комплексные амплитуды накачки, сигнальной и холостой волны соответственно (A_0 – максимальная реальная амплитуда накачки на входе в кристалл); λ_p, λ_s и λ_i – длина волны накачки, сигнальной и холостой волны соответственно; n_p, n_s и n_i – показатели преломления волны накачки, сигнальной и холостой волны соответственно; $d_{eff} = \chi^{(2)}/2$ и $\chi^{(3)}$ – коэффициенты нелиней-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

ной связи второго и третьего порядков соответственно; δ(z) – знакопеременная периодическая функция; τ – длительность импульса накачки на входе в нелинейный кристалл; $\Delta k = k_p - k_s - k_i$ – фазовая расстройка;

$$\hat{M}_J = \frac{\partial}{\partial z} + D_{1j}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{i}{2}D_{2j}\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{6}D_{3j}\frac{\partial^3}{\partial t^3},$$

где

$$D_{1j} = \left.\frac{dk}{d\omega}\right|_{\omega=\omega_j};\ D_{2j} = \left.\frac{d^2k}{d\omega^2}\right|_{\omega=\omega_j};\ D_{3j} = \left.\frac{d^3k}{d\omega^3}\right|_{\omega=\omega_j},$$

$j = \{i, p, s\}$.

III. Анализ результатов

Прежде чем показать, почему оптимальное условие процесса ПУ в условиях нестационарности и самовоздействия не определяется длиной размера доменов, равной когерентной длине $\pi/|\Delta k|$, обратим внимание на аналитическое решение системы уравнений (1).

Систему уравнений (1) можно решить аналитически, если использовать приближение заданного поля и ограничиться первым порядком члена дисперсии. Тогда можно записать в спектральном пространстве:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial A_s}{\partial z} + i\omega D_{1s}A_s = -i\frac{4\pi d_{eff}}{n_s\lambda_s}(2/\pi)A_i^*A_0e^{-i\delta kz} - \\
&-i\frac{6\pi}{n_s\lambda_s}A_s\chi^{(3)}|A_0|^2 \\
&\frac{A_i}{\partial z} = -i\frac{4\pi d_{eff}}{n_i\lambda_i}(2/\pi)A_s^*A_0e^{-i\delta kz} - \\
&-i\frac{6\pi}{n_i\lambda_i}A_i\chi^{(3)}|A_0|^2
\end{aligned}, \quad (3)$$

где $\delta k = \Delta k - \pi/d$ (d – толщина доменов).

Уравнения (3) можно упростить, если ввести новые обозначения для комплексных амплитуд сигнальной и холостой волн:

$$\begin{aligned}
U(z,\omega) &= A_s\exp(i\omega D_{1s}z + i\alpha z), \\
V(z,\omega) &= A_i\exp(i\beta z)
\end{aligned}, \quad (4)$$

где

$$\alpha_1 = \frac{6\pi}{n_s\lambda_s}|A_0|^2\chi^{(3)} \text{ и } \alpha_2 = \frac{6\pi}{n_i\lambda_i}|A_0|^2\chi^{(3)}.$$

Подставляя (4) в (3), получим известные уравнения для параметрического усиления в приближении заданного поля:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U(z,\omega)}{\partial z} &= -i\beta_1V_i^*\exp[-i\Delta S(\omega)z] \\
\frac{\partial V(z,\omega)}{\partial z} &= -i\beta_2U_s^*\exp[-i\Delta S(\omega)z]
\end{aligned}, \quad (5)$$

где

$$\beta_1 = 8A_0d_{eff}/n_s\lambda_s,\ \beta_2 = 8A_0d_{eff}/n_i\lambda_i,$$
$$\Delta S(\omega) = -\alpha_1 - \omega D_{1s} - \alpha_2 - \delta k.$$

Эта система уравнений имеет известное решение для сигнальной волны [9]:

$$U(z,\omega) = -U_0e^{-\frac{i\Delta S(\omega)z}{2}}\left[\mathrm{ch}(bz) + i\left(\frac{\Delta S(\omega)}{2b}\right)\mathrm{sh}(bz)\right] \quad (6)$$

где

$$b = (1/2)\sqrt{g^2 - \Delta S^2}, \qquad g = A_0^2\beta_1\beta_2.$$

Нетрудно заметить, что уравнение (6) имеет монотонный рост только при $\Delta S \approx 0$. Из этого следует, что $\delta k \approx -\alpha_1 - \omega D_{1s} - Ga_2$. Отсюда можно найти оптимальную толщину доменов

$$d = \pi/[\Delta k - \alpha_1 - \omega D_{1s} - \alpha_2], \quad (7)$$

которую обычно находят по формуле $d_0 = \pi/|\Delta k|$.

Уравнение (7) позволяет найти оптимальную толщину доменов в условиях самовоздействия и нестационарности в приближении заданного поля. Однако из-за зависимости d от ω невозможно найти явного выражения d. Тем не менее, если условно выбрать ω_0 вместо ω, то можно найти приближенное оптимальное значение для d:

$$d = \pi/[\Delta k - \alpha_1 - \omega_0 D_{1s} - \alpha_2]. \quad (7')$$

Если не учитывать нелинейности керровского типа и дисперсии, из (7′) можно получить $d = d_0 = \pi/|\Delta k|$.

Мы анализировали (7′), подставляя реальное условие эксперимента (см. ниже) и получили приблизительно $d \approx 0.87\ d_0$. Для точного анализа

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

роли размеров доменов в этих условиях рассмотрим численное решение уравнений (1).

Численное решение дифференциальных уравнений (1) с граничными условиями (2) проведено на основе метода пошагового расщепления, «сплит-степ» схемы [10]. Для линейной части использовали стандартный метод быстрого преобразования Фурье, а для нелинейной – метод Рунге-Кутта четвертого порядка. При этом точность численного расчета проверяли по закону сохранения энергии взаимодействующих волн и по длине «дисперсионного расплывания» из-за дисперсии групповых скоростей [11].

Для численного анализа ПУ коротких лазерных импульсов мы выбрали следующие параметры реальной ситуации эксперимента: нелинейный фотонный кристалл 5%Mg:PPLN (периодически поляризованный ниобат лития, легированный 5% магнием), $I_p = 10^{15}$ Вт/м^2, $I_s = 10^{-4}$ Вт/м^2, $\lambda_s = 3.4$ мкм, $\lambda_s = 1.064$ мкм, $\lambda_i = 1.5$ мкм, $d_0 \approx 15.3$ мкм, для длительности лазерного импульса мы выбрали несколько значений фемтосекундного диапазона [12-15]. Результаты для длительности 10 фс импульса накачки показаны на рис. 1.

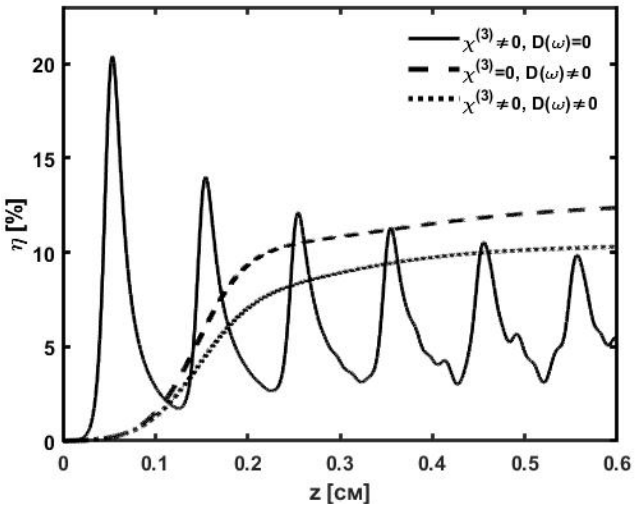


Рисунок 1. Энергетическая эффективность сигнальной волны от толщины нелинейного фотонного кристалла. Результаты представлены для случая 10 фс импульса накачки (здесь $d = d_0$).

На рис. 1 сплошной кривой продемонстрирована эффективность сигнальной волны, полученная с учетом только нелинейности третьего порядка. При этом максимальная эффективность наблюдается приблизительно при 0.05 см (сплошная кривая). Необходимо отметить, что результаты практически не меняются, когда не учитываются все ограничивающие факторы (эти результаты здесь не показаны). Но при учете влияния дисперсии всех порядков эффективность резко снижается (пунктирная кривая). Когда же учитываются все ограничивающие факторы, эффективность сигнальной волны еще снижается (точечная кривая). Полученные результаты показывают, что в этих диапазонах длительности и интенсивности импульса накачки основным ограничивающим фактором эффективности сигнальной волны является дисперсия среды, а не нелинейность третьего порядка.

Роль дисперсии при формировании импульса сигнальной волны хорошо видна из рис. 2, где показана зависимость эффективности сигнальной волны от полной длины нелинейной решетки. Из рисунка видно, что влияние дисперсии сильно ограничивает эффективность только при длительности импульса накачки меньше 10 фс.

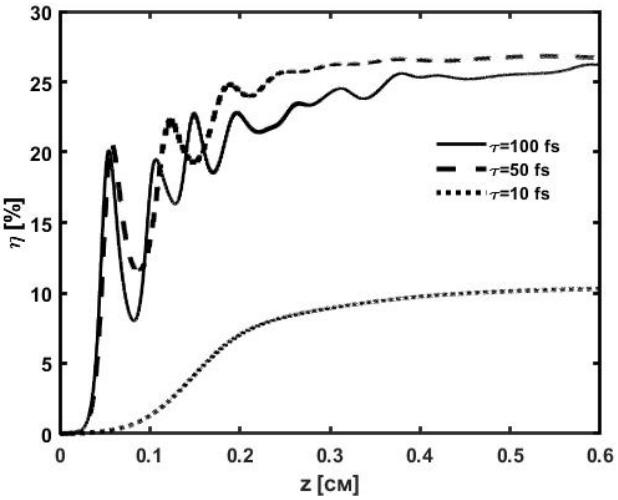


Рисунок 2. Зависимость эффективности сигнальной волны от полной длины нелинейного фотонного кристалла для различных случаев длительности импульса накачки: 100 фс (сплошная кривая), 50 фс (пунктирная кривая), 10 фс (точечная кривая) (здесь $d = d_0$).

Далее мы исследовали влияние толщины домена на эффективность сигнальной волны. На рис. 3 приведена зависимость эффективности сигнальной волны от изменения толщины домена при фиксированном значении полной длины периодического кристалла $z = 0.6$ см и длительности накачки 10 фс. Видно, что максимальная эффективность наблюдается не при $d/d_0 = 1$, а при $d/d_0 = 0.7955$. Здесь d_0 – толщина одного домена, равная когерентной длине данного нелинейно-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

оптического процесса. Следовательно, мы делаем вывод, что если мы уменьшаем толщину доменов, то возникает компенсация фазовых сдвигов, вызванных ограничивающими факторами. При этом выигрыш в эффективности составляет почти два раза [16].

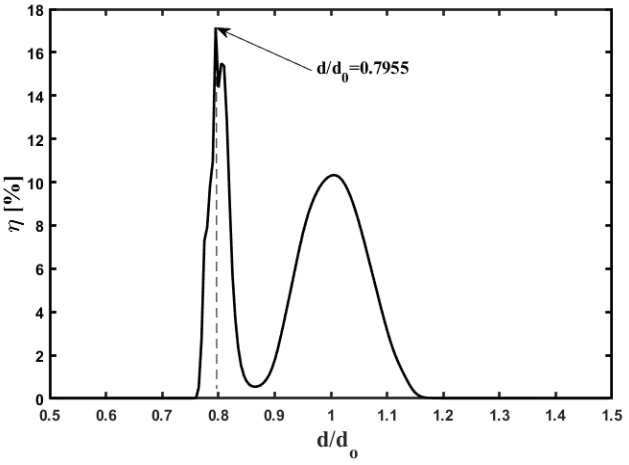


Рисунок 3. Зависимость эффективности сигнальной волны от d/d_0.

Используя результаты, представленные на рис. 3, для определения динамики обмена энергии между взаимодействующими волнами мы повторили вычисления зависимости эффективности сигнальной волны от длины нелинейного периодического кристалла z для случаев как d/d_0 =1, так и d/d_0≈0.7955. для 10 фс.

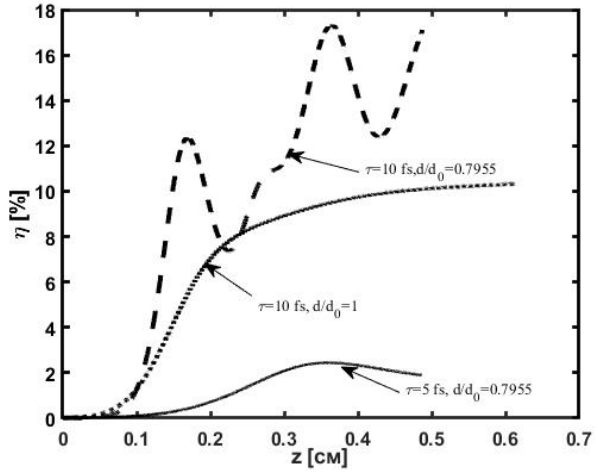


Рисунок 4. Результаты для случаев 10 и 5 фс при d/d_0 = 1 и d/d_0 = 0.7955..

Рис. 4 показывает КПД сигнальной волны от z при d/d_0 = 1 (точечная кривая) и d/d_0 = 0.7955 (пунктирная кривая). Здесь явно виден выигрыш в эффективности сигнальной волны при d/d_0 ≈ 0.7955. Для сравнения здесь также приведены результаты при 5 фс и d/d_0 ≈ 0.7955.

Из рис. 4 также видно, что при d/d_0 ≈ 0.7955 зависимость эффективности от z имеет осциллирующий характер. Это объясняется тем, что малое отклонение размера доменов от точного значения рождает дополнительную фазовую расстройку. Она, в свою очередь, частично компенсирует другие фазовые сдвиги, рождающиеся от других ограничивающих факторов. Но эта компенсация не полная. Потому что фазовые сдвиги от нелинейной решетки являются линейной функцией, в то время как от нелинейности третьего порядка и всех членов дисперсии – нелинейные. Из-за этого невозможна полная взаимная компенсация этих фазовых сдвигов. На этом рисунке наблюдается такая осциллируемая зависимость КПД обмена энергией сигнальной волны.

IV. Заключение

Таким образом, численным методом проанализировано параметрическое усиление коротких (фемтосекундных) лазерных импульсов в кристаллах с регулярной доменной структурой 5% MgO:$LiNbO_3$. При этом учитывались дисперсия среды до третьего порядка и кубическая нелинейность керровского типа. Расчеты проводили для длительностей основного лазерного импульса 100 фс, 50 фс и 10 фс.

Показано, что имеется оптимальная длина доменов, отличающаяся от $d_0 = \pi / |\Delta k|$, при которой наблюдается значительное повышение эффективности процесса преобразования частоты. Как показывают расчеты, небольшое отклонение размера доменов от точного значения, обеспечивающего квазисинхронизм, позволяет частично компенсировать фазовый сдвиг, вызванный влиянием кубичной нелинейности керровского типа и дисперсии среды. Результаты работы можно использовать для других процессов преобразования частоты.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов Uzb-Ind-2020-96, Uzb-Ind-2020-83 и ATLANTIC-823897 (HORIZON-2020).

Метаданные

On the theory of parametric amplification of short laser pulses in nonlinearity photonic crystals

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

O.I. Sabirov, N.A. Akbarova, U.K. Sapaev

Tashkent State Technical University, Faculty of Electronics and Automation, Universitetskaya street 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan

The process of parametric amplification of short (femtosecond) laser pulses in crystals with a regular domain structure is theoretically studied. The main attention is paid to the formation of a signal pulse under the influence of the medium dispersion and cubic nonlinearity of the Kerr type. It is shown that an insignificant change in the size of domains from their exact value, which is determined by the coherent length, can significantly increase the efficiency of the signal wave. This is due to the fact that phase shifts caused by the effects of third-order nonlinearity and dispersion of the medium (as a rule, they both only affect the generalized phases of nonlinear interaction of waves), can be partially compensated by the influence of the "excess" wavenumber of the nonlinear grating. On the basis of results obtained, the optimal values of the domain size are analyzed at which maximum efficiency of signal wave generation is observed under conditions of self action and nonstationarity.

Keywords: chirp, quasi-phase matching, nonlinear photonic crystals, parametric amplification.

Литература (References)

[1] G. Cerullo, S. De Silvestri. Review of scientific instruments **74**, No.1, 1-18 (2003).
[2] D.S. Hum, M.M. Fejer. Comptes Rendus Physique **8**, No.2, 180-198 (2007).
[3] V. Pasiskevicius, G. Stromqvist, F. Laurell, C. Canaliaset. Optical Materials **34**, No.3, 513-523 (2012).
[4] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P.S. Pershan. Physical Review **127**, No.6, 1918 (1962).
[5] D.B. Yusupov, U.K. Sapaev. Nelineynaya optika fotonnykh kristallov (Fan, Tashkent, 2008).
[6] D.B. Yusupov, U.K. Sapaev. Kvazisinkhronnye vzaimodeystviya lazernogo izlucheniya v aperiodicheskikh fotonnykh kristallakh (Fan, Tashkent, 2008).
[7] D. Strickland, G. Mourou. Optics Communications **55**, No.6, 447-449 (1985).
[8] D. Strickland. Reviews of Modern Physics **91**, No.3, 030502.1-7 (2019).
[9] A. Yariv. Optical Electronics (Saunders College Publishing, Philadelphia**,** 1991).
[10] E. Sidick, A. Knoesen and A. Dienes. Journal Optical Society of America B **12**, No.9, 1704-1712 (1995).
[11] S.A. Akhmanov, V.A. Vysloukh, A.S. Chirkin. Uspekhi fizicheskikh nauk **149**, No.7, 449-509 (1986).
[12] C. Heese, C.R. Phillips, L. Gallmann, M.M. Fejer, and U. Keller. Optics Letters **35**, No.14, 2340-2342 (2010).
[13] O. Gayer, Z. Sacks, E. Galun, A. Arie. Applied Physics B Lasers and Optics **91**, 343-348 (2008).
[14] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, and R. Ito. Journal Optical Society of America B **14**, No.9, 2268-2294 (1997).
[15] Z.J. Ruziev, O.M. Fedotova, O.Kh. Khasanov, and U.K. Sapaev. Journal of Applied Spectroscopy **88**, No.3, 514-518 (2021).
[16] http://khorezmscience.uz/archive/1617347811.pdf. O.I. Sabirov, U.K. Sapaev. Electronic journal of actual problems of modern science, education and training ISSN 2181-9750, 74 (Uzbekistan, http://khorezmscience.uz, 2021).

Ночизиқли фотон кристалларда қисқа лазер импульсини параметрик кучайтириш назарияси

О.И. Сабиров, Н.А. Акбарова, У.К. Сапаев

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

Мунтазам доменли тузилишга эга кристалларда қисқа (фемтосекунд) лазер импульсларини параметрик кучайтириш жараёни назарий жиҳатдан ўрганилган. Муҳитнинг дисперсияси ва Керр типидаги кубик ночизиқлик таъсирида сигнал импульсини шакллантиришга асосий этибор берилади. Когерент узинлик билан белгиланадиган аниқ қийматдан доменлар ўлчамининг бироз ўзгариши сигнал тўлқиннинг самарадорлигини сезиларли даражада ошириши мумкинлиги кўрсатилди. Бунинг сабаби шундаки, учинчи даражали ночизиқлиги ва муҳитнинг дисперсияси таъсиридан келиб чиқадиган ортиқча фаза силжислари (қоида асосан, уларнинг иккаласи ҳам тўлқинларнинг ночизиқли ўзаро таъсирининг умумлаштирилган фазаларида таъсир қилади) ночизиқли панжаранинг "ортиқча" тўлқин сони таъсири билан қопланиши мумкинлиги билан изоҳланади. Олинган натижалар асосида домен ҳажмининг оптимал қийматлари таҳлил қилинади, бунда ўз-ўзига таъсир кўрсатиш ва стационарлик шароитида сигнал тўлқинини максимал яратишнинг энергия самарадорлиги кузатилади.

Калит сўзлар: чирп, квази-синхронлик, ночизиқли фотон кристалли, параметрик кучайтириш.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Influence of plasma oxidation on proteins: modeling at the molecular level

M. Yusupov[*,1,2,3], M. Ghasemitarei[4], S. Mirzaev[2], U. Khalilov[1,2,3]

[1] National Research University TIIAME, 100000, Tashkent, Uzbekistan
[2] Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, Durmon yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[3] University of Antwerp, Universiteits plein 1, 2610, Antwerp, Belgium
[4] Sharif University of Technology, Tehran 14588-89694, Iran

Received 20.01.2022

* Corresponding author: e-mail maksudbek.yusupov@uantwerpen.be, Phone: + 998 95 043 92 77

В последнее время использование холодной атмосферной плазмы для лечения рака стало одной из наиболее интересных тем применения плазмы. Несмотря на многообещающие результаты большого количества исследований, основные механизмы воздействия плазмы на раковые клетки все еще не ясны и требуют более тщательных фундаментальных исследований. В этой работе представлен обзор наших последних вычислительных исследований, проведенных для изучения механизмов взаимодействия активных форм кислорода и азота, генерируемых холодной атмосферной плазмой, со специфическими белками, имеющими отношение к раку (лечению). В частности, основное внимание уделено влиянию этих частиц плазмы на проницаемость аквапорина и транспортера цистин/глутамата xCT, используемых в качестве модельных систем для интегральных мембранных белков. Результаты моделирования помогают лучше понять основные механизмы заметного роста плазма-индуцированных реактивных частиц, наблюдаемых в раковых клетках по сравнению с нормальными клетками, тем самым улучшая общее понимание роли интегральных мембранных белков в селективной противоопухолевой способности холодной атмосферной плазмы.

Ключевые слова: холодная атмосферная плазма, плазменное лечение рака, реактивные формы кислорода и азота, интегральные мембранные белки, молекулярная динамика.

Recently, the use of cold atmospheric plasmas for cancer therapy has become one of the most exciting topics of plasma application. Despite promising results from a large number of studies, the underlying mechanisms by which plasma acts on cancer cells are still elusive and require more thorough fundamental investigations. In this account, an overview is provided on our latest computational studies performed to investigate the interaction mechanisms of reactive oxygen and nitrogen species generated by cold atmospheric plasma with specific proteins relevant for cancer (treatment). In particular, the main attention is paid on the effect of these plasma species on the permeability of aquaporin and cystine/glutamate transporter xCT, used as model systems for integral membrane proteins. The simulation results help to gain insight in the underlying mechanisms of the noticeable rise of plasma-induced reactive species observed in cancer cells compared to normal cells, thereby improving overall understanding on the role of integral membrane proteins in the selective anticancer capacity of cold atmospheric plasma.

Keywords: cold atmospheric plasma, plasma cancer treatment, reactive oxygen and nitrogen species, integral membrane proteins, computer simulations, molecular dynamics.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.302

I. Introduction

In recent years, the application of non-thermal atmospheric pressure plasmas operating at near ambient temperature (or simply cold atmospheric plasmas) in cancer treatment is attracting increasing interest and is becoming one of the main topical areas of plasma research [1]. Experiments already evidenced that cold atmospheric plasma may selectively kill cancer cells, leaving homologous normal cells less damaged [2-5]. This and other features of cold atmospheric plasma, such as causing no pain in patients, no thermal and electrical damage, and low cost [6, 7], might give an advantage to cold atmospheric plasma over traditional anticancer therapies.

Cold atmospheric plasma generates reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS). According to the literature, the most relevant ROS generated by cold atmospheric plasma include atomic oxygen (O), singlet delta oxygen ($^1O_2$), superoxide (O_2^-•), ozone (O_3), hydroxyl (•OH) and hydroperoxyl (HO_2•) radicals, and hydrogen peroxide (H_2O_2), whereas the most important plasma-generated RNS are nitric oxide (•NO), nitrogen dioxide (•NO_2), and peroxynitrite ($ONOO^-$) [8, 9]. Some of these reactive oxygen and nitrogen species (RONS), e.g., hydroxyl radical, may have strong oxidizing effects that induce modifications in lipids and proteins, leading to significant alterations in cells. Other RONS, such as nitric oxide, can act as the regulator of the cellular function, thereby influencing the proliferation of cells or immune responses [10, 11].

It is generally believed that the selective anticancer capacity of cold atmospheric plasma is linked to the higher levels of RONS that are generated in cancer cells, while normal cells experience a relatively modest increase (if any) in RONS levels [4, 12-14]. The plasma-induced RONS diffuse across the cell membrane, causing nitro-oxidative stress in the cell, thereby affecting the intracellular signalling pathways, and eventually leading to cell death [15, 16]. However, the underlying mechanisms of the distinct increase of intracellular RONS are still not fully understood, although several explanations have already been proposed in the literatures [17-19].

In this paper, we will provide an overview of our latest computational studies performed using integral membrane proteins [20-23]. These proteins might play an important role in the selective rise of intracellular RONS observed in cancer cells (see Fig. 1 below and explanations therein). Hence, obtained results might give possible explanations to the selective action of cold atmospheric plasma on cancer cells.

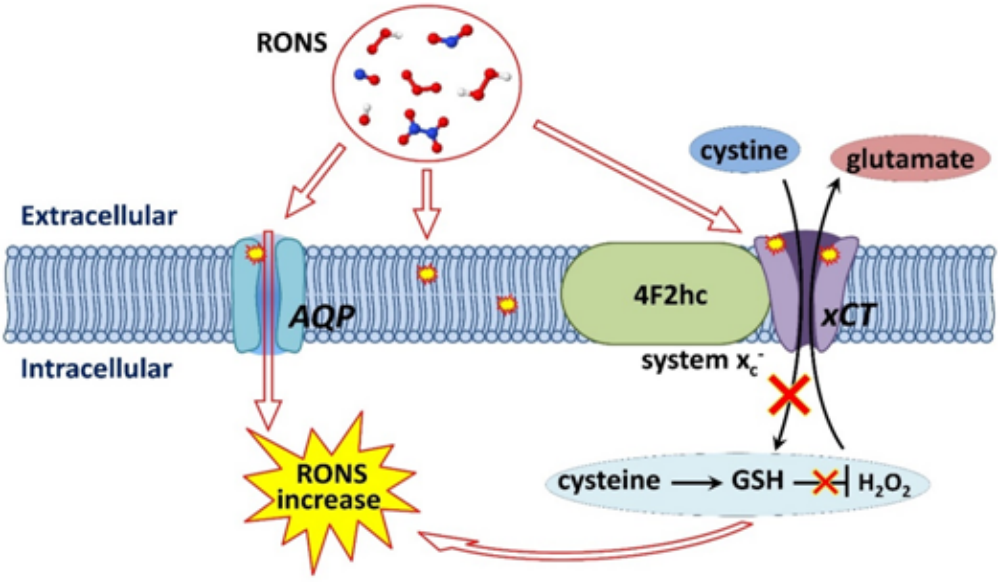


Figure 1. Schematic illustration of the integral membrane proteins aquaporin (AQP) (left) and xCT antiporter (right). Plasma-generated RONS (e.g., H_2O_2) can diffuse across AQP with and without modifying/oxidizing the extracellular part of AQP (yellow star), thereby increasing the intracellular RONS level. These species may also interact with xCT, oxidizing its extracellular part (yellow stars), thereby affecting the xCT function (by e.g., suppressing the cystine permeation), which might also contribute to increasing RONS levels in the cell.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

II. Simulation setup

All details of the simulation setup are provided in [20-23]. Briefly, we applied atomistic simulations, employing different simulation techniques including molecular dynamics, to study (a) the permeation of RONS through aquaporin (AQP) as well as (b) the transport process of cystine across xCT. As plasma-generated RONS we used H_2O_2 molecule, •OH, •NO and •NO_2 radicals that are in ground states and their spin-states are not taken into account in the simulations.

Both structures (AQP and xCT) were used as model systems for integral membrane proteins in this study (see Fig. 1).We also examined the effect of plasma-induced oxidation (in these model systems) on the transport of the above-mentioned permeants (RONS and cystine). For calculation of the free energy profiles associated with the transport of permeants across model systems, we used the umbrella sampling (US) simulations.

III. Results and discussion

AQPs are trans-membrane proteins that conduct not only water molecules across the cell membrane but also other solutes, such as RONS produced, e.g. by cold atmospheric plasma. In [20] we studied the permeation of H_2O_2 across native AQP1 (one of the members of the AQP family) and lipid membrane, which showed that the delivery of H_2O_2 into the cell interior should be through AQP [20]. However, the overall nature of RONS transport through AQP was still obscure. Therefore, in our next study we extended this research, including more RONS [21].

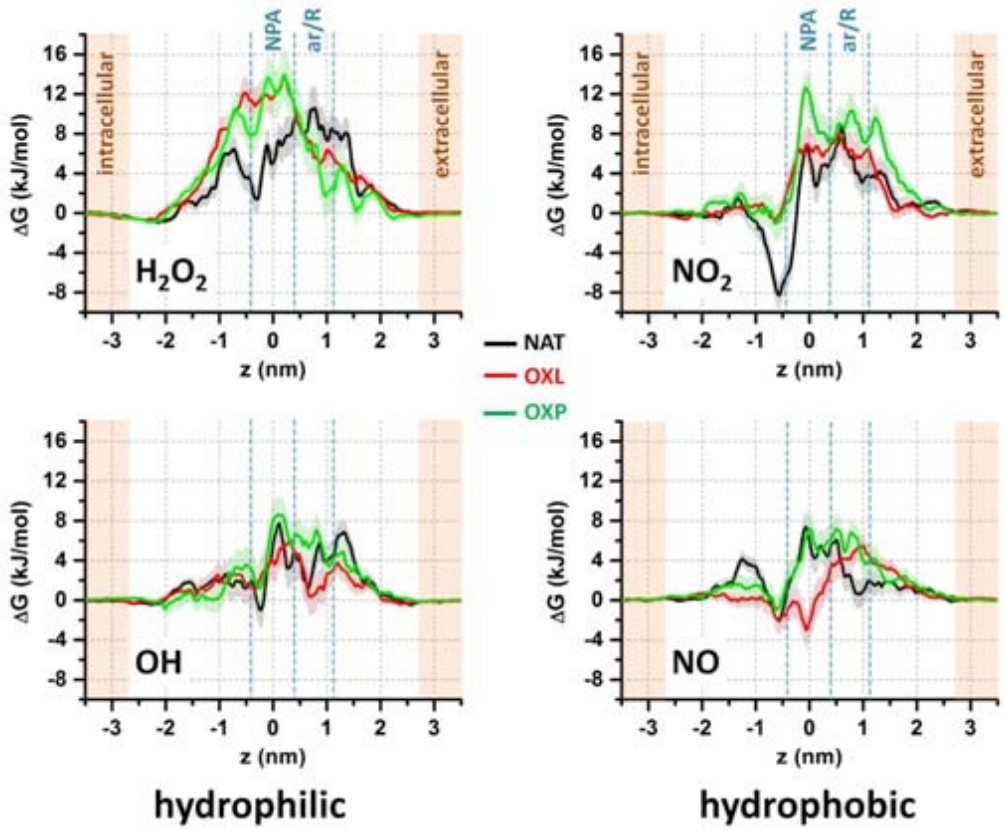


Figure 2. Free energy profiles of the hydrophilic (H_2O_2 and •OH) and hydrophobic (•NO_2 and •NO) RONS across AQP1 pores of the native (NAT, black curve) and oxidized (OXL - oxidized lipids and OXP - oxidized protein, red and green curves, respectively) model systems. The intracellular and extracellular aqueous phases are shown in light blue color. The NPA (asparagine-proline-alanine) and ar/R (aromatic-arginine) regions are indicated by the brown dashed lines. For more details about OXL, OXP, NPA and ar/R, see [21].

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Specifically, applying molecular dynamics simulations we investigated the permeation processes of both hydrophilic (H_2O_2 and •OH) and hydrophobic ($•NO_2$ and •NO) RONS through AQP1. The results revealed that these RONS could all penetrate across the AQP1. The permeation free energy barriers for •OH and •NO were lower than that of H_2O_2 and $•NO_2$, indicating that these radicals may have easier access to the pore interior and interact with the amino acid residues of AQP1. We also studied the effect of RONS-induced oxidation of both the phospholipids and AQP1 on the transport of the above-mentioned RONS across AQP1. Both lipid and protein oxidation slightly increased the free energy barrier for H_2O_2 and $•NO_2$ permeation, while for •OH and •NO, we did not observe a strong effect of oxidation (see Fig. 2). Hence, we suggest that the hydrophilic species enter the cell through AQPs, as they experience a clearly higher barrier through the lipid membrane, especially in the native lipid bilayer. On the other hand, the hydrophobic RONS most likely permeate through the membrane, where lipid oxidation can take place, as their barrier through AQP is higher (see [21] for more details).

Our next study consists of two parts. In a first part, we investigated the permeation of cystine across three model systems of xCT, the light subunit of the xC^- antiporter responsible for the cystine and glutamate translocation [22]. We considered the outward facing, occluded and inward facing configurations of xCT, applying a combination of targeted MD [24], steered MD [25] and classical MD as well as umbrella sampling [26] simulation techniques. We found the key role of amino acid residues in the outward facing, occluded and inward facing configurations responsible for the uptake, transport and release of cystine. The calculated free energy profiles of cystine across the outward facing, occluded and inward facing structures showed the energy minimum of cystine to be higher in the inward facing conformation, indicating that a lower energy is required for the release of cystine from the antiporter [22].

The second part was dedicated to the effect of plasma oxidation on the extracellular cystine uptake by the xCT [23], which is important for cancer therapy. We considered the outward facing configuration of xCT, and to study the effect of oxidation, we oxidized the Cys_{327} residue, located in the vicinity of the extracellular milieu. Our simulation results showed that oxidation of Cys_{327} results in a free energy barrier for cystine translocation, thereby blocking the access of cystine to the substrate binding site of the outward facing system. The obtained results indicated that the oxidation of Cys_{327}, by e.g. cold atmospheric plasma, is more effective in inhibiting the xC^- antiporter than the mutation of this amino acid to Ala [23].

IV. Conclusions

In this paper, we provided an overview of our latest simulation results that may help to gain more insight in the underlying mechanisms of the noticeable rise of cold atmospheric plasma-induced RONS in cancer cells, thereby improving our understanding on the role of integral membrane proteins in the selective anticancer activity of cold atmospheric plasma.

In particular, the simulation results on the RONS permeation across AQP revealed that oxidation of both the phospholipids and AQP1 protein does not strongly affect the permeation of •OH and •NO radicals across AQP1, whereas it slightly increases the free energy barrier for H_2O_2 and $•NO_2$, which we attributed to the sizes of these species [20, 21]. Both lipid and protein oxidation influences the shape of the free energy profiles of all RONS, as well as the barrier heights for H_2O_2 and $•NO_2$. Thus, these out comes provide molecular level insight into the role of AQP, which is often more expressed in cancer cells.

Our simulation results on the cystine uptake by the xCT protein revealed that oxidation of xCT protein leads to a free energy barrier for cystine translocation, thereby blocking the access of cystine to the substrate binding site of the outward facing system [22,23]. Hence, the inhibition of the xCT subunit of the xC^- antiporter may lead to Cys starvation in some cancer cells, eventually resulting in cancer cell death.

Acknowledgements. The computational work was carried out using the Turing HPC infrastructure of the CalcUA core facility of the Universiteit Antwerpen, a division of the Flemish Supercomputer Centre VSC, funded by the Hercules Foundation, the Flemish Government (department EWI) and the University of Antwerp.

References

[1] M. Keidar, R. Walk, A. Shashurin, P. Srinivasan, A. Sandler, S. Dasgupta, R. Ravi, R. Guerrero-Preston, B. Trink. Br. J. Cancer **105**, 1295 (2011).

[2] M. Wang, B. Holmes, X. Cheng, W. Zhu, M. Keidar, L.G. Zhang. PloS One **8**, e73741 (2013).

[3] F. Utsumi, H. Kajiyama, K. Nakamura, H. Tanaka, M. Hori, F. Kikkawa. Springer Plus **3**, 398 (2014).

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

[4] S.J. Kim, T. Chung. Sci. Rep. **6**, 20332 (2016).
[5] H.-R. Metelmann, C. Seebauer, V. Miller, A. Fridman, G. Bauer, D.B. Graves, J.-M. Pouvesle, R. Rutkowski, M. Schuster, S. Bekeschus, K. Wende, K. Masur, S. Hasse, T. Gerling, M. Hori, H. Tanaka, E.H. Choi, K.-D. Weltmann, P.H. Metelmann, D.D. von Hoff, T. von Woedtke. Clin. Plasma Med. **9**, 6 (2018).
[6] E.A. Ratovitski, X. Cheng, D. Yan, J.H. Sherman, J. Canady, B. Trink, M. Keidar. Plasma Process. Polym. **11**, 1128 (2014).
[7] J.Y. Kim, J. Ballato, P. Foy, T. Hawkins, Y. Wei, J. Li, S.-O. Kim. Biosens. Bioelectron. **28**, 333 (2011).
[8] X. Lu, M. Keidar, M. Laroussi, E. Choi, E.J. Szili, K. Ostrikov. Mater. Sci. Eng.: R **138**, 36 (2019).
[9] Y. Gorbanev, A. Privat-Maldonado, A. Bogaerts. Anal. Chem. **90**, 13151 (2018).
[10] U. Förstermann, W. C. Sessa. Eur. Heart J. **33**, 829 (2011).
[11] D. Tousoulis, A.-M. Kampoli, C. Tentolouris, Nikolaos Papageorgiou, C. Stefanadis. Curr. Vasc. Pharmacol. **10**, 4 (2012).
[12] M. Ishaq, M.D.M. Evans, K. Ostrikov. BBA-Mol. Cell Res. **1843**, 2827 (2014).
[13] M. Ishaq, S. Kumar, H. Varinli, Z.J. Han, A.E. Rider, M.D.M. Evans, A.B. Murphy, K. Ostrikov. Mol. Biol. Cell **25**, 1523 (2014).
[14] S.J. Kim, H.M. Joh T.H. Chung. Appl. Phys. Lett. **103**, 153705 (2013).
[15] D.B. Graves. Plasma Process. Polym. **11**, 1120 (2014).
[16] G. Bauer. Redox Biol. **6**, 353 (2015).
[17] D. Yan, A. Talbot, N. Nourmohammadi, J.H. Sherman, X. Cheng, M. Keidar. Biointerphases **10**, 040801 (2015).
[18] E.J. Szili, S.-H. Hong, R.D. Short. Biointerphases **10**, 029511 (2015).
[19] J. Van der Paal, E.C. Neyts, C.C.W. Verlackt, A. Bogaerts. Chem. Sci. **7**, 489 (2016).
[20] M. Yusupov, D. Yan, R.M. Cordeiro, A. Bogaerts. J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 125401 (2018).
[21] M. Yusupov, J. Razzokov, R.M. Cordeiro, A. Bogaerts. Oxid. Med. Cell Longev. **2019**, 1 (2019).
[22] M. Ghasemitarei, M. Yusupov, J. Razzokov, B. Shokri, A. Bogaerts. Arch. Biochem. Biophys. **664**, 117 (2019).
[23] M. Ghasemitarei, M. Yusupov, J. Razzokov, B. Shokri, A. Bogaerts. Arch. Biochem. Biophys. **674**, 108114 (2019).
[24] P. Ferrara, J. Apostolakis, A. Caflisch. J. Phys. Chem. B **104** (18), 4511 (2000).
[25] J.S. Patel, A. Berteotti, S. Ronsisvalle, W. Rocchia, A. Cavalli. J. Chem. Inf. Model. **54** (2), 470 (2014).
[26] J. Kästner. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **1** (6), 932 (2011).

Плазма орқали оксидлашнинг оқсилларга таъсири: Молекуляр даражадаги моделлаштириш

М. Юсупов[1,2,3], М. Ғасемитарий[4], С. Мирзаев[2], У. Халилов[1,2,3]

[1] ТИҚХММИ Миллий тадқиқот университети, 100000, Тошкент, Ўзбекистон
[2] У.А. Арифов номидаги Ион-Плазма ва Лазер Технологиялари Институти, ЎзРФА, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[3] Антверпен университети, 2610, Антверпен, Бельгия
[4] Шариф Технология Университети, Техрон 14588-89694, Эрон

Сўнгги йилларда саратонни даволашда совуқ атмосферик плазмадан фойдаланиш плазма амалиётининг энг қизиқарли йўналишларидан бирига айланди. Кўп сонли тадқиқотларнинг истиқболли натижаларига қарамасдан, плазманинг саратон ҳужайраларига таъсирини тушунтирувчи асосий механизмларнинг ҳали ҳам ноаниқлиги чуқурроқ фундаментал тадқиқотлар ўтказилишини тақозо қилади.

Ушбу ишда совуқ атмосферик плазма муҳитида ҳосил бўлган реактив кислород ва азот зарраларининг саратон ҳужайрасидаги махсус оқсиллар билан ўзаро таъсир механизмларини ўрганиш учун олиб борилган сўнгги моделлаштириш тадқиқотларимиз ҳақида қисқача шарҳ берилган. Хусусан, ушбу шарҳда асосий эътибор реактив плазма зарраларининг интеграл мембрана оқсиллари учун модел тизимлар сифатида қўлланилган аквапорин ва цистин/глутамат ташувчиси хСТнинг ўтказувчанлигига таъсирини тушунишга қаратилган. Моделлаштириш натижалари реактив плазма зарраларининг нормал ҳужайраларга нисбатан саратон ҳужайраларида сезиларли даражада кўпайишининг асосий механизмларини яхшироқ тушунишга ёрдам беради ва натижада совуқ атмосферик плазманинг саратонга танлаб таъсир ўтказишида мембрана оқсилларининг роли тўғрисидаги умумий тушунчаларни яхшилайди.

Калит сўзлар: совуқ атмосферик плазма, саратонни даволаш, реактив кислород ва азот, молекуляр динамика.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Межзонный двухфотонный линейно-циркулярный дихроизм в узкозонных полупроводниках

Р.Я. Расулов*, В.Р. Расулов, Б.Б. Ахмедов, И.А. Муминов

Ферганский государственный университет, ул. Мураббийлар 19, 150100, Фергана, Узбекистан

Received 03.12.2020, revised 07.02.2022

* Corresponding author: e-mail r_rasulov51@mail.ru, Phone: +998 97 595 62 77.

Показано, что основной вклад в двухфотонный линейно-циркулярный дихроизм в узкозонных полупроводниках вносят оптические переходы, протекающие из подзоны легких дырок в зону проводимости. Парциальные коэффициенты межзонного двухфотонного поглощения света, отличающиеся друг от друга типами оптических переходов, анализированы в зависимости от степени поляризации света, также проведен количественный анализ коэффициента линейно-циркулярного дихроизма двухфотонного поглощения света. Получены выражения для спектральной зависимости коэффициента межзонного двухфотонного поглощения света в узкозонных полупроводниках в модели Кейна.

Ключевые слова: начальное, виртуальное и конечное состояния, междузонное двухфотонное поглощения света, приближение Кейна, оптический переход, полупроводник.

It is shown that the main contribution in the two-photon linear-circular dichroism in narrow-gap semiconductors is made by optical transitions proceeding from the subband of light holes to the conduction band. The dependences of the partial coefficients of interband two-photon absorption of light, which differ from each other by the types of optical transitions, are analyzed, depending on the degree of polarization of light, and a quantitative analysis of the coefficient of linear-circular dichroism of two-photon absorption of light is carried out. Expressions for the spectral dependence of the coefficient of interband two-photon absorption of light in narrow-gap semiconductors in the Kane model are obtained.

Keywords: initial, virtual and final states, interband two-photon absorption of light, Kane's approximation, optical transition, semiconductor.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.301

I. Введение

Нелинейное поглощение поляризованного света, обусловленное оптическими переходами (ОП) между подзоннами легких и тяжелых дырок валентной зоны полупроводника, и его линейно-циркулярный дихроизм рассмотрены в [1-9].

Нелинейное многофотонное поглощение света в полупроводнике со сложной валентной зоной, обусловленное прямыми оптическими переходами между подзонами тяжелых и легких дырок и зависящее от степени поляризации света исследовано в [1-5]. В этих работах считается, что нелинейность в зависимости коэффициента однофотонного поглощения от интенсивности возникает за счет резонансного насыщения поглощения, обусловленного фотоиндуцированным изменением функций распределения легких и тяжелых дырок в области импульсного пространства вблизи поверхности $E_{hh}(\vec{k}) - E_{hl}(\vec{k}) - \hbar\omega = 0$, соответствующей условию резонанса. Здесь $E_{hh}(\vec{k})(E_{hl}(\vec{k}))$ – энергетический спектр тяжелых (легких) дырок, ω – частота света. В [1, 2, 6] исследован многофотонный линейно-циркулярный дихроизм (ЛЦД) в *p*-Ge в режиме развитой нелинейности, когда в поглощение вносят сопостави-

мый вклад *n*-фотонные процессы с *n*=(1–5). Линейно-циркулярный двухфотонный дихроизм, обусловленный оптическими переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости был предсказан в [7]. В [4] исследованы четырехфотонные процессы в полупроводниках, обусловленные оптическими переходами между подзонами валентной зоны.

Однако вопрос о ЛЦД межзонного двухфотонного поглощения света (ДФПС), а также о спектральной и температурной зависимостях коэффициента ДФПС в узкозонных полупроводниках в модели Кейна остается открытым, чему посвящена данная работа.

II. Коэффициент межзонного двухфотонного поглощения света и его линейно-циркулярный дихроизм

В этом разделе получим выражение для спектральной зависимости коэффициента межзонного ДФПС в узкозонных полупроводниках в модели Кейна. В расчетах используем метод расчета, предложенный в [5-9]. Отметим, что коэффициент многофотонного поглощения света состоит из парциальных составляющих, которые по своей природе зависят от того, в какой зоне находятся носители тока как в исходном, так и в виртуальном состояниях.

В дальнейших (промежуточных) расчетах вместо $\sum_{\vec{k}}\left(f_L-f_{cond}\right)\delta\left(E_{cond}-E_L-2\hbar\omega\right)F(k)$ используем выражение $(1/(2\pi)^3\,F(k_{c,L})k_{c,L}^2$, где $k_{c,L}$ – волновой вектор, определяемый из закона сохранения энергии: $E_c-E_L-2\hbar\omega=0$. В частности, в сферическом приближении в энергетическом спектре носителей тока, т.е. в случае $E_L=E_L^{(0)}+(\hbar^2k^2/2m_L)$, волновой вектор носителей тока, участвующих в межзонных ОП, определяется как $k_{c,L}^2=(2\mu_+^{(c,L)})/\hbar^2(2\hbar\omega-E_g)$, где $\mu_+^{(c,lh)}=m_cm_L/(m_c+m_L)$ – приведенная эффективная масса, m_L – эффективная масса носителей тока в зоне (или подзоне) с номером *L*. В частности, при *L*=*c* для зоны проводимости, тогда $E_L^{(0)}=E_g$, если $L=lh(hh)$ для подзоны легких (тяжелых) дырок валентной зоны, тогда $E_L^{(0)}=0$.

Частотная зависимость знаменателей в матричных элементах определяется законом сохранения энергии, типом ОП и виртуальных состояний. Н-р, если виртуальные состояния находятся в валентной зоне, а исходное – в подзоне тяжелых дырок, тогда знаменатель в матричном элементе данного перехода определяется выражением

$$E_{hh}-E_{lh}-\hbar\omega=\frac{m_c}{m_{hh}}\frac{m_{hh}-m_{lh}}{m_c+m_{lh}}\left(2\hbar\omega-E_g\right)+\hbar\omega,$$

если этот переход происходит из подзоны легких дырок, тогда знаменатель в матричном элементе данного перехода определяется как

$$E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega=\frac{m_c}{m_{lh}}\frac{m_{hh}-m_{lh}}{m_{hh}+m_c}\left(2\hbar\omega-E_g\right),$$

где учтены соотношения:

$$A-B=\hbar^2/2m_{hh},\quad A+B=\hbar^2/2m_{lh}.$$

В дальнейшем рассчитаем парциальные коэффициенты двухфотонного поглощения, отличающиеся друг от друга типом ОП.

а) исходное состояние находится в подзоне тяжелых дырок валентной зоны. В этом случае коэффициент межзонного двухфотонного поглощения света определяется выражением

$$K_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}^{(2)}=(2\pi/\hbar)(2\hbar\omega/I)\Xi_{C,hh}^{(2)}\left(eA_0/c\hbar\right)^2P_{cV}^2k^2\times$$
$$\times\left(\left\langle\left\langle\left\langle\frac{\left|2(A-B)e'_+e_{z'}/(-\hbar\omega)+e'^2_-B/\left(E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega\right)\right|^2}{\sqrt{(1+4\alpha_\omega/\hbar^2\omega^2)\left[\left(eA_0/c\hbar\right)^2P_{cV}k\right]^2\left|2(A-B)e'_+e_{z'}/(-\hbar\omega)+e'^2_-B/\left(E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega\right)\right|^2}}\right\rangle\right\rangle\right\rangle+\right.\qquad(1)$$
$$\left.+\left\langle\frac{\left|\sqrt{2}Be'_ze'_-/\left(E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega\right)\right|^2}{\sqrt{(1+4\alpha_\omega/\hbar^2\omega^2)\left[\left(eA_0/c\hbar\right)^2P_{cV}k\right]^2\left|\sqrt{2}Be'_ze'_-/\left(E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega\right)\right|^2}}\right\rangle\right),$$

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

или

$$K^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=\frac{8\pi^2}{\hbar}\hbar\omega\frac{1}{I}\frac{\left(\mu_+^{(c,hh)}\right)^{3/2}}{(2\pi)^3\hbar^3}\sqrt{2}\sqrt{2\hbar\omega-E_g}f_{hh}\left[\frac{m_c}{m_c+m_{hh}}\left(2\hbar\omega-E_g\right)\right]\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2P_{cV}k\right]^2\Re^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2},\quad(2)$$

здесь

$\Xi^{(2)}_{C,L}=\sum_{\vec{k}}\left(f_L-f_{cond}\right)\delta\left(E_{cond}-E_L-2\hbar\omega\right)$, P_{cV} – параметр Кейна [11, 12], $e'_{\pm}=e'_x\pm ie'_y$, символ $\langle\ldots\rangle$ означает усреднение по телесным углам волнового вектора носителей тока,

$$\Re^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=\frac{1}{4\pi}\left\langle\left|\frac{2(A-B)e'_+e_{z'}}{\left(-\hbar\omega\right)}+\frac{e'^2_-B}{\left(E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right|^2\right\rangle+\left\langle\left|\sqrt{2}B\frac{e'_ze'_-}{\left(E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right|^2\right\rangle=$$
$$=\frac{B^2}{15(\hbar\omega)^2}\left[\left(2\frac{A-B}{B}\right)^2a^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}+\left(\frac{\hbar\omega}{E_{lh}-E_{hh}-\hbar\omega}\right)^2b^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}\right],\quad(3)$$

которое в сферическом приближении в энергетическом спектре носителей тока принимает вид

$$\Re^{(2,sfer)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=\frac{B^2}{15(\hbar\omega)^2}\left[\frac{16m_{lh}^2}{\left(m_{hh}-m_{lh}\right)^2}a^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}+\left(\frac{\hbar\omega\left(m_{hh}+m_c\right)m_{lh}}{m_c\left(m_{hh}-m_{lh}\right)\left(2\hbar\omega-E_g\right)-\hbar\omega}\right)^2b^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}\right]\quad(4)$$

где для линейно-(или циркулярно)-поляризованного света $a^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=2$, $(a^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=9)$, $b^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=3$, ($b^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}=13$). В этом случае коэффициент ЛЦД для этих ОП зависит от частоты света и зонных параметров;

б) если исходное состояние находится в подзоне легких дырок, тогда получим

$$K^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm1/2}=\frac{2\pi}{\hbar}2\hbar\omega\frac{1}{I}\Xi^{(2)}_{C,lh}\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^4\frac{P_{cV}^2k^2}{3}\times$$
$$\times\left(\left\langle\frac{\left|\frac{3Be'^2_+}{\left(E_{hh}-E_{lh}-\hbar\omega\right)}+2\frac{(A+B)e'_-e_{z'}}{\left(-\hbar\omega\right)}\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{P_{cV}k}{\sqrt{3}}\right]^2\left|\frac{3Be'^2_+}{\left(E_{hh}-E_{lh}-\hbar\omega\right)}+2\frac{(A+B)e'_-e_{z'}}{\left(-\hbar\omega\right)}\right|^2}}\right\rangle+\right.\quad(5)$$
$$\left.+\left\langle\frac{\left|2\sqrt{2}(A+B)\frac{e'^2_z}{\left(-\hbar\omega\right)}\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{pk}{\sqrt{3}}\right]^2\left|2\sqrt{2}(A+B)\frac{e'^2_z}{\left(-\hbar\omega\right)}\right|^2}}\right\rangle\right),$$

или

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

$$K^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm1/2}=\frac{32\pi^2}{\hbar}\hbar\omega\frac{1}{I}\Xi_{c,lh}\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{P^2_{cV}k^2}{3}\Re^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm1/2}, \tag{6}$$

здесь

$$\begin{aligned}\Re^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm3/2}&=\frac{1}{4\pi}\left\langle\left|\frac{3Be^2_+}{\left(E_{hh}-E_{lh}-\hbar\omega\right)}+2\frac{(A+B)e'_-e_{z'}}{\left(-\hbar\omega\right)}\right|^2\right\rangle+\left\langle\left|2\sqrt{2}(A+B)\frac{e'^2_z}{\left(-\hbar\omega\right)}\right|^2\right\rangle=\\&==\frac{B^2}{15\left(\hbar\omega\right)^2}\left[4\left(\frac{A+B}{B}\right)^2+\left(\frac{3\hbar\omega}{E_{hh}-E_{lh}-\hbar\omega}\right)^2\right]a^{(2)}_{C,\pm1/2;V,\pm1/2},\end{aligned} \tag{7}$$

которое в сферическом приближении в энергетическом спектре носителей тока принимает вид

$$\Re^{(2,sfer)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=\frac{\hbar^4\left(m_{hh}-m_{lh}\right)^2}{15\left(4\hbar\omega m_{hh}m_{lh}\right)^2}\left[4\left(\frac{2m_{hh}}{m_{hh}-m_{lh}}\right)^2+\left(\frac{3\hbar\omega}{\frac{m_c}{m_{hh}}\frac{m_{hh}-m_{lh}}{m_c+m_{lh}}\left(2\hbar\omega-E_g\right)+\hbar\omega}\right)^2\right]a^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}, \tag{8}$$

где для линейно(циркулярно)-поляризованного света $a^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=8$ $\left(a^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=7\right)$, коэффициент ЛЦД для этих ОП не зависит от частоты света и равен 8/7.

Пусть теперь виртуальные состояния носителей тока находятся в зоне проводимости. Тогда, если исходное состояние находится в подзоне тяжелых дырок валентной зоны:

$$K^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=\frac{2\pi}{\hbar}2\hbar\omega\frac{1}{I}\Xi_{c,1h}\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^4\left(\frac{P_{cV}k}{\hbar\omega}\frac{\hbar^2}{m_c}\right)^2\Im^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}, \tag{9}$$

$$\Im^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=\left\langle\frac{\left|e'_ze'_+\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\hbar\omega}\frac{\hbar^2}{m_c}P_{cV}k\right]^2\left|e'_ze'_+\right|^2}}\right\rangle+\left\langle\frac{\left|\sqrt{2}e'^2_z\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\hbar\omega}\frac{\hbar^2}{m_c}P_{cV}k\right]^2\left|\sqrt{2}e'^2_z\right|^2}}\right\rangle, \tag{10}$$

из которого без учета вклада эффекта когерентного насыщения в $K^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}$ получим, что для света с линейной (циркулярной) поляризацией $\Im^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=8/15$ $\left(\Im^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=7/15\right)$, а коэффициент ЛЦД равен 7/8.

Пусть теперь виртуальные состояния носителей тока находятся в спин-орбитальной протяженной зоне. Если исходное состояние находится в подзоне тяжелых дырок валентной зоны, тогда получим, что

$$K^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm3/2}=\frac{2\pi}{\hbar}2\hbar\omega\frac{1}{I}\Xi_{c,hh}\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{BkP_{cV}}{\left(E_\Delta-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right]^2\Phi^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm3/2}, \tag{11}$$

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

здесь

$$\Phi^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm3/2}=\left\langle\frac{\left|e'_z e'_-\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{BkP_{cV}}{\left(E_\Delta-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right]^2\left|e'_z e'_-\right|^2}}\right\rangle+$$
$$+\left\langle\frac{\left|e'_\perp{}^2\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{BkP_{cV}}{\left(E_\Delta-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right]^2\left|e'_\perp{}^2\right|^2}}\right\rangle, \tag{12}$$

из которого без учета вклада эффекта когерентного насыщения в $K^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}$ получим, что для света с линейной (циркулярной) поляризацией коэффициент ЛЦД равен 2/3.

Если теперь исходное состояние находится в подзоне легких дырок валентной зоны, тогда коэффициент двухфотонного поглощения поляризованного света определяется как

$$K^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=\frac{2\pi}{\hbar}2\hbar\omega\frac{1}{I}\Xi_{c,lh}\times\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\sqrt{6}}\frac{BkP_{cV}}{\left(E_\Delta-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right]^2\Phi^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}, \tag{13}$$

$$\Phi^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}=\left\langle\frac{\left|3e'_\pm{}^2+4e^2_{z'}\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\sqrt{6}}\frac{BkP_{cV}}{\left(E_\Delta-E_{hh}-\hbar\omega\right)}\right]^2\left|3e'_\pm{}^2+4e^2_{z'}\right|^2}}\right\rangle+$$
$$+\left\langle\frac{\left|e'_z e'_+\right|^2}{\sqrt{1+4\frac{\alpha_\omega}{\hbar^2\omega^2}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{eA_0}{c\hbar}\right)^2\frac{1}{\hbar\omega}\frac{\hbar^2}{m_c}P_{cV}k\right]^2\left|e'_z e'_+\right|^2}}\right\rangle, \tag{14}$$

из которого без учета вклада эффекта когерентного насыщения в $K^{(2)}_{\mathrm{C},\pm1/2;\mathrm{V},\pm1/2}$ получим, что для света с линейной (циркулярной) поляризацией коэффициент ЛЦД равен 3/2.

Отметим, что суммарный коэффициент двухфотонного поглощения света (ДФПС) $\left(K^{(2)}_{c,\mathrm{V}}\right)$ определяется суммой перечисленных выше парциальных коэффициентов ДФПС.

Таким образом, основной вклад в ЛЦД ДФПС вносят ОП, протекающие из подзоны легких дырок в зону проводимости.

Далее вычислим спектральную зависимость суммарного коэффициента ДФПС в модели Кейна и будем использовать следующие выражения для энергетических спектров носителей тока в параболическом приближении:

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

$$E_c\left(\vec{k}\right)=E_g+\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}+\frac{k^2P_{cV}^2\left(E_g+\frac{2}{3}\Delta\right)}{E_g\left(E_g+\Delta\right)},\qquad E_{hh}\left(\vec{k}\right)=\frac{\hbar^2k^2}{2m_0},$$
$$E_{lh}\left(\vec{k}\right)=\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}-\frac{2k^2P_{cV}^2}{3E_g},\qquad E_{so}\left(\vec{k}\right)=-\Delta+\frac{\hbar^2k^2}{2m_0}-\frac{k^2P_{cV}^2}{3\left(\Delta+E_g\right)}. \tag{15}$$

Здесь $E_g\left(\Delta\right)$ – ширина запрещенной (спин-орбитальной) зоны, P_{cV} – параметр Кейна [10, 11]. Тогда спектральная зависимость коэффициента двухфотонного поглощения линейно поляризованного света в области малых значений волнового вектора носителей тока запишется как

$$K_{c,V}^{(2)}\left(\omega\right)=K_{c,V}^{(0)}\Im_{c,V}^{(2,l)}\left(\frac{2\hbar\omega}{E_g}\right). \tag{16}$$

Здесь $K_{c,V}^{(0)}=\frac{4\pi e^2P_{cV}}{\hbar c^2n_\omega^2E_g^3}$, $E_g\ll E_{so}$ для случая l=1, $E_g\gg E_{so}$ для случая l=2;

$$\Im_{c,\mathrm{V}}^{(2,1)}\left(\xi\right)==\frac{4\xi^{3/2}}{15\sqrt{6}\left(\xi+1\right)^3}\left[480\frac{\left(\xi+1\right)^{1/2}}{\left(3\xi+1\right)^2}+\frac{\left(\xi+2\right)^{3/2}}{\left(\xi+1\right)^5}\left(9\left(\xi+1\right)^4+40\left(\xi+1\right)^2+96\right)\right], \tag{17}$$

$$\Im_{c,\mathrm{V}}^{(2,2)}\left(\xi\right)==\frac{32\xi^{3/2}}{15\left(\xi+1\right)^3}\left\{36\frac{\left(\xi+1\right)^{1/2}}{\left(3\xi+1\right)^2}+\frac{\left(\xi+2\right)^{3/2}}{\left(\xi+1\right)^5}\left(\left(\xi+1\right)^4+2\left(\xi+1\right)^2+6\right)\right\}, \tag{18}$$

где $\xi=\left(2\hbar\omega-E_g\right)/E_g$.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость $K_{c,V}^{(2)}\left(\omega\right)$ для InSb в двух случаях: для $E_g\ll E_{so}$ и $E_g\gg E_{so}$. В расчетах предполагалось, что начальные состояния носителей тока полностью заняты, а конечные состояния полностью пустые.

Эти результаты показывают, что при освещении InSb линейно поляризованным светом как в случае $E_g\ll E_{so}$, так и при $E_g\gg E_{so}$ спектральная зависимость $K_{c,V}^{(2)}\left(\omega\right)$ с ростом частоты увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается (рис. 1 и 2).

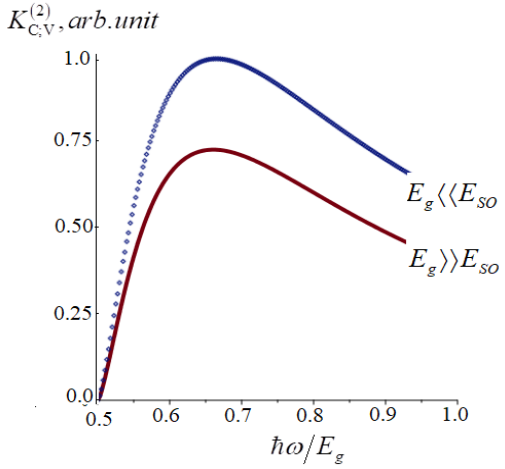


Рисунок 1. Спектральная зависимость коэффициента межзонного двухфотонного поглощения линейно поляризованного света в кристалле InSb, соответствующая случаям $E_g\gg E_{so}$ и $E_g\ll E_{so}$.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

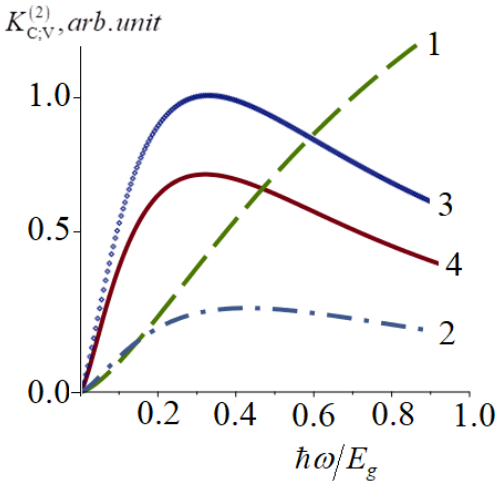


Рисунок 2. Спектральная зависимость коэффициента межзонного двухфотонного поглощения линейно поляризованного света в кристалле InSb, для случаев $E_g \ll E_{so}$ (кривые 1 и 3) и $E_g \gg E_{so}$ (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2 соответствуют параболическому, а кривые 3 и 4 непараболическому приближению в энергетическом спектре носителей тока.

Это объясняется сложностью зонной структуры полупроводника в модели Кейна, которая отражается в матричных элементах и в энергетических спектрах. За счет этого возникают сложные зависимости плотности состояний и энергий как конечных, так начальных состояний фотовозбужденных носителей тока от частоты света. Если ограничимся сферическим приближением в энергетическом спектре, тогда $K^{(2)}_{c,V}(\omega)$ будет увеличиваться с ростом частоты при условии $E_g \ll E_{SO}$ (рис. 2, кривая 1).

Количественные значения зонных параметров в численных расчетах выбирали из работы [12].

III. Заключение

В настоящей работе классифицированы матричные элементы межзонных двухфотонных ОП в узкозонном полупроводнике в зависимости от компонентов вектора поляризации света. В приближении Кейна как с учетом, так и без учета эффекта когерентного насыщения рассчитаны поляризационные и спектральные зависимости парциальных коэффициентов ДФПС и их ДЦД, отличающихся типом ОП. Показано, что при освещении InSb линейно поляризованным светом и в случае $E_g \ll E_{so}$, и при $E_g \gg E_{SO}$ спектральная зависимость $K^{(2)}_{c,V}(\omega)$ с ростом частоты увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Это объясняется сложностью зависимостей плотности состояний и энергий как конечных, так начальных состояний фотовозбужденных носителей тока от частоты света, которые возникают в связи с особенностями зонной структуры полупроводника. В сферическом приближении в энергетическом спектре при условии $E_g \ll E_{so}$ величина $K^{(2)}_{c,V}(\omega)$ будет увеличиваться с ростом частоты (рис. 2, кривая 1).

Метаданные

Interband two-photon linear-circular dichroism in narrow-gap semiconductors

R.Ya. Rasulov, V.R. Rasulov, B.B. Akhmedov, I.A. Muminov

Ferghana State University, Murabbiylar str., 19, 150100, Ferghana, Uzbekistan

It is shown that the main contribution in the two-photon linear-circular dichroism in narrow-gap semiconductors is made by optical transitions proceeding from the subband of light holes to the conduction band. The dependences of the partial coefficients of interband two-photon absorption of light, which differ from each other by the types of optical transitions, are analyzed, depending on the degree of polarization of light, and a quantitative analysis of the coefficient of linear-circular dichroism of two-photon absorption of light is carried out. Expressions for the spectral dependence of the coefficient of interband two-photon absorption of light in narrow-gap semiconductors in the Kane model are obtained.

Keywords: initial, virtual and final states, interband two-photon absorption of light, Kane's approximation, optical transition, semiconductor.

Литература (References)

[1] S.D. Ganichev, Ye.L. Ivchenko, R.Ya. Rasulov, I.D. Yaroshetskiy, B.Ya. Averbux. FTT **35**, 198 (1993).
[2] R.Ya. Rasulov. FTP **22**, 11, 2077 (1988).
[3] R.Ya. Rasulov, G.Kh. Khoshimov, Kh. Kholitdinov. Semiconductors **30**, 2, 274 (1996).
[4] V.R. Rasulov, R.Ya. Rasulov, I. Eshboltaev. Physics of the Solid State **59**, 3, 463 (2017).
[5] D.A. Parshin, A.R. Shabayev. JETF **92**, 4, 1471 (1987).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

[6] R.Ya. Rasulov. Polyarizatsionniye opticheskiye va fotogalvanicheskiye effekti v poluprovodnikax pri lineynom i nelineynom pogloshchyenii sveta. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni doktora fiz.-mat. nauk (St.-Peterburg, 1993).
[7] Ye.L. Ivchenko. FTT **14**, 11, 3489 (1972).
[8] S.B. Arifjanov, A.M. Danishevskiy, Ye.L. .Ivchenko, S.F. Kochegarov, V.K. Subashiyev. JETF **74**, 1, 172 (1978).
[9] N.V. Leppenen, Ye.L. Ivchenko, L.E. Golub. Physica Status Solidi (b) **129**, 139 (2019).
[10] G.L. Bir, G.Ye. Pikus. Simmetriya i deformatsionniye effekti v poluprovodnikakh (Moskva, Media, 2012).
[11] Ye.L. Ivchenko, R.Ya. Rasulov. Simmetriya i realnaya zonnaya struktura poluprovodnikov (Tashkent, Fan, 1989).
[12] I. Vurgaftman, J.R.M. Meyer, J.R. Ram-Mohan. J. Appl. Phys. **89**, 5815 (2001).

Тор зонали ярим ўтказгичларда зоналараро икки фотонли чизиқли циркуляр дихроизм

Р.Я. Расулов, В.Р. Расулов, Б.Б. Ахмедов, И.А. Муминов

Фарғона давлат университети, Мураббийлар кўч. 19, 150100, Фарғона, Ўзбекистон

Тор зонали яримўтказгичларда икки фотонли чизиқли циркуляр дихроизмга асосий улушни валент зонасининг енгил коваклар тармоғидан ўтказувчанлик зонасига оптик ўтишларнинг бериши кўрсатилган. Бир-биридан оптик ўтишларнинг турлари билан фарқланувчи тармоқлараро икки фотонли ёруғлик парциал ютилиш коэффициентининг ёруғлик қутбланиш даражасига боғлиқлиги аниқланди ва икки фотонли ёруғлик ютилиши чизиқли циркуляр дихроизм коэффициентининг миқдорий таҳлиллари ҳам бажарилди. Кейин моделига кўра тор зонали яримўтказгичларда ёруғлик зоналараро икки фотонли ютилиш коэффициенти спектрал боғланишларининг ифодалари олинди.

Калит сўзлар: бошланғич, виртуал ва якуний ҳолатлар, тармоқлараро икки фотонли ёруғлик ютилиши, Кейн яқинлашуви, оптик ўтиш, ярим ўтказгич.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

К теории линейных и нелинейных восприимчивостей полупроводниковых сферических квантовых точек

К.А. Корабаев[1], О.Б. Исмаилова[*2,3], У.К. Сапаев[1]

[1]Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская 4, 100095, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, ул. Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[3]Узбекско-японский молодёжный центр инноваций, ул. Университетская 2Б, 100195, Ташкент, Узбекистан

Получена 29.10.2021, после рецензирования 28.02.2022

* Corresponding author: e-mail:oismailova56@gmail.com,Phone +99890 9194890

Для изолированных сред, в которых электроны связаны с обратным квадратичным потенциалом Гельмана, с использованием уравнения Шредингера получены аналитические выражения для линейных и нелинейных оптических восприимчивостей сферических квантовых точек. Для решения полученных уравнений использовали метод Никифорова-Уварова. Выведены аналитические выражения для коэффициентов линейного и нелинейного поглощения, а также изменения показателя преломления квантовых точек. При этом элементы матрицы электрического дипольного момента $\Delta l = \pm 1$, а также $\Delta m = 0$ выбраны согласно правилам отбора. Представлены конкретные зависимости характеристик квантовых точек на примере арсенида галлия (GaAs).

Ключевые слова: уравнение Шредингера; квантовые точки; линейная и нелинейная оптическая восприимчивость; матрица плотности; дипольный момент.

The equations for linear and nonlinear optic secceptibilities of spherical quantum dots for isolated media in which electrons connected with Gelman reverse quadratical potential have been obtained. For their solving we used Nikiforov-Uvarov method. The analytical expressions for linear and nonlinear absorption coiffients and also refractive index changes of quantum dots have been derived. In calculations the electric dipole moment matrix elements, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0$, according to the selection rules been chosen. The concrete dependences for quantum dots characteristics in gallium arsenide (GaAs) sample have been presented.

Keywords: Schrödinger equation; quantum dots; linear and nonlinear optical susceptibility; density matrix; dipole moment.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.303

I. Введение

Технология получения полупроводниковых квантовых точек (КТ) на протяжении последних лет привлекает особое внимание научного сообщества. Основная причина этого заключается в том, что размер КТ влияет на его различные физические и химические свойства. В то же время, меняя размер КТ, можно управлять его физическими свойствами.

В наноразмерных полупроводниковых материалах можно ограничить движение в пространстве электронов, находящихся в зоне проводимости, и тем самым можно создать управляемые нелинейные оптические эффекты, необходимые при разработке оптоэлектронных устройств.

На сегодняшний день одной из актуальных задач нанотехнологий является изучение линейных и нелинейных оптических свойств квантовых ям, квантовых проволок и КТ [1, 2].

Как известно, в полупроводниках, состоящих из КТ, уровни энергии свободных электронов в зоне проводимости становятся дискретными. При воздействии внешнего поля на КТ с дискретными

уровнями энергии электронов, находящихся в зоне проводимости, происходит поглощение фотонов, и электроны в них начинают перемещаться с более низкого уровня на более высокий. Если энергия падающего фотона будет равна разности энергий энергетических уровней электрона, то это приводит к значительному изменению диэлектрической проницаемости материала и впоследствии изменятся значения коэффициента поглощения и показателя преломления КТ [3, 4], которое позволяет контролировать размеры КТ.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование изменений коэффициента поглощения и показателя преломления сферических КТ. При этом использовали обратный квадратичный потенциал Гельмана и для уравнения Шрёдингера воспользовались методом Никифорова-Уварова (НУ) [5, 6].

II. Теоретическая часть

В рамках приближения эффективной массы для свободного электрона уравнение Шредингера в сферических координатах может быть выражено как [4]:

Будем исходить из уравнения Шредингера для свободного электрона в рамках приближения эффективной массы, которое в сферических координатах может иметь вид [4]:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)+ \quad (1)$$
$$+V(r)\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=E_{nl}\psi_{nlm}(r,\theta,\phi).$$

Здесь μ – эффективная масса электрона, $\hbar$ – постоянная Планка, n, l, m – основные, орбитальные и магнитные квантовые числа соответственно. После интегрирования по угловым координатам θ и ϕ из (1) получим уравнение для радиальнойчасти волновой функции $R(r)$:

$$\frac{d^2R_{nl}(r)}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR_{nl}(r)}{dr}+$$
$$+\frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E_{nl}-V(r)-\frac{\hbar^2l(l+1)}{2\mu}\frac{1}{r^2}\right]R_{nl}(r)=0. \quad (2)$$

В качестве потенциала $V(r)$ выбираем обратный квадратичный потенциал Гельмана:

$$V(r)=V_0\left[\frac{1}{2}-2\frac{R_0}{r}+\left(\frac{R_0}{r}\right)^2\right], \quad (3)$$

где V_0 – высота потенциального барьера для электрона, R_0 – радиус КТ.

Подставляя выражение (3) в уравнение (2) и используя метод НУ, получим следующее выражение для радиальной части волновой функции $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r)=N_{nl}r^{(\chi_l-1)/2}\exp(-C_{nl}r)L_n^{\chi_l}(2C_{nl}r), \quad (4)$$

здесь χ_l и C_{nl} – инвариантные константы; N_{nl} – константа нормировки волновой функции.

Процесс поглощения фотона сопровождается переходом электрона из основного состояния на возбужденное. Будем считать, что падающие фотоны создаются электромагнитным излучением, поляризация которого лежит в направлении оси z. Внешнее электромагнитное поле можно выразить следующим образом:

$$E(t)=E_0\cos(\omega t)=\tilde{E}\exp(i\omega t)+\tilde{E}^*\exp(-i\omega t), \quad (5)$$

где $\tilde{E}$ и ω – амплитуда и циклическая частота электрического поля. Матрица плотности ρ квантовой системы зависит от времени следующим образом[3, 4].

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\left[H_0-ezE(t),\rho\right]-\Gamma\left(\rho-\rho^{(0)}\right), \quad (6)$$

где H_0 – гамильтониан системы, e – заряд электрона, $\rho^{(0)}$ – невозбуждённая матрица плотности, а функция Г описывает процесс релаксации электрона (соударения, спонтанное излучение и др.), приводящий в целом к затуханию дипольногомомента.

Поляризация $P(t)$, возникающая из-за электрического поля, выражается следующим образом:

$$P(t)=\varepsilon_0\chi(\omega)\tilde{E}\exp(-i\omega t)+\varepsilon_0\chi(-\omega)\tilde{E}^*\exp(i\omega t)=$$
$$=(1/\Omega)Tr(\rho M), \quad (7)$$

здесь M – оператор дипольного момента, $\chi(\omega)$ – линейная оптическая восприимчивость, Ω – емкость системы; ε_0 – электрическая постоянная.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Из выражения (7) можно получить соотношения для коэффициентов линейного и нелинейного поглощения.

Для линейного поглощения имеем:

$$\alpha^{(1)}(\omega)=\omega\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}}\,\frac{\delta_v\hbar\Gamma_{12}|M_{21}|^2}{\left(E_{21}-\hbar\omega\right)^2+\left(\hbar\Gamma_{12}\right)^2}. \qquad (8)$$

(μ_0 – вакуумная проницаемость, $\varepsilon = n_r^2\varepsilon_0$ –проницаемость материала, n_r – показатель преломления).

Коэффициент нелинейногопоглощения имеет вид:

$$\alpha^{(3)}(\omega,I)=-\omega\sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}}\,\frac{I}{2\varepsilon_0 n_r c}\,\frac{\sigma_v\hbar\Gamma_{12}|M_{21}|^2}{\left[(E_{21}-\hbar\omega)^2-(i\hbar\Gamma_{12})^2\right]^2}\times$$

$$\left\{4|M_{21}|^2-\frac{|M_{22}-M_{11}|^2\left[3E_{21}^2-4E_{21}\hbar\omega+\hbar^2(\omega^2-\Gamma_{12})\right]}{E_{21}^2-(i\hbar\Gamma_{12})^2}\right\}, \qquad (9)$$

здесь $M_{ij}=\langle\psi_{n_il_im_i}\left|ez\right|\psi_{n_jl_jm_j}\rangle$ – матричные элементы электродипольных моментов, $E_{ij}=E_i-E_j$ – разность энергий между состояниями, $\hbar\omega$ – энергия фотона, σ_v – плотность потока фотонов.

Электрический дипольный момент матричных элементов рассчитывается как

$$M_{ij}=e\int\psi^*_{n_il_im_i}(r,\theta,\phi)z\psi_{n_jl_jm_j}(r,\vartheta,\phi)r^2dr\sin\theta d\theta d\phi \qquad (10)$$

Здесь $z = r\cos\theta$.

В таком случае волновая функция принимает вид:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=N_{nl}r^{(\chi_l-1)/2}e^{-C_{nl}}L_n^{\chi_l}(2C_{nl}r). \qquad (11)$$

Элементыматрицыэлектрическогодипольного момента отличны от нуля только в случае $\Delta l = \pm1$ по правилам отбора Δm=0 [8, 9]. Здесь из-за сферической симметрии системы при j=iM_{ii}=0 нелинейное оптическое поглощение третьего порядка $\alpha^{(3)}(\omega)$ является отрицательным и пропорциональным интенсивности [10, 11]. Таким образом, коэффициент поглощения может быть представлен как сумма линейного и нелинейного коэффициентов поглощения.

Из (8) получим выражение для изменения линейной части показателя преломления:

$$\frac{\Delta n^{(1)}(\omega)}{n_r}=\frac{\delta_v|M_{21}|^2}{2n_r^2\varepsilon_0}\,\frac{E_{21}-\hbar\omega}{\left(E_{21}-\hbar\omega\right)^2+\left(\hbar\Gamma_{12}\right)^2}, \qquad (12)$$

Выражение для изменения нелинейного показателя преломления КТ можно получить из соотношения (9):

$$\frac{\Delta n^{(3)}(\omega)}{n_r}=-\frac{\delta_v|M_{21}|^2}{4n_r^2\varepsilon_0}\,\frac{\mu_0 cI}{\left[(E_{21}-\hbar\omega)^2+(\hbar\Gamma_{12})^2\right]^2}\times\left\{4(E_{21}-\hbar\omega)|M_{21}|^2-\frac{|M_{22}-M_{11}|^2}{(E_{21}-\hbar\omega)^2+(\hbar\Gamma_{12})^2}\left[(E_{21}-\hbar\omega)\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\left[E_{21}(E_{21}-\hbar\omega)-(\hbar\Gamma_{12})^2\right]-(\hbar\Gamma_{12})^2(2E_{21}-\hbar\omega)\right]\right\}. \qquad (13)$$

Из этого выражения становится очевидным, что изменение показателя преломления является отрицательным и прямо пропорциональным интенсивности падающего поля.

III. Обсуждение результатов для КТ арсенида галлия

Будем использовать параметры, соответствующие арсениду галлия: μ = 0.067 m_e, σ_v =5×10^{22} м$^{-3}$, n_r = 3.2 и $\Gamma_{12} = 1/T_{12}$, T_{12} = 0.14 пс [6, 7] и рассмотрим случаи n = 0, l = 0 и n = 0, l = 1. Для простоты общий ограничивающий потенциал выбираем в виде квадрата.

На рис. 1 представлено изменение потенциала связи электрона в КТ от расстояния r (см. уравнение (3)) при фиксированном значении

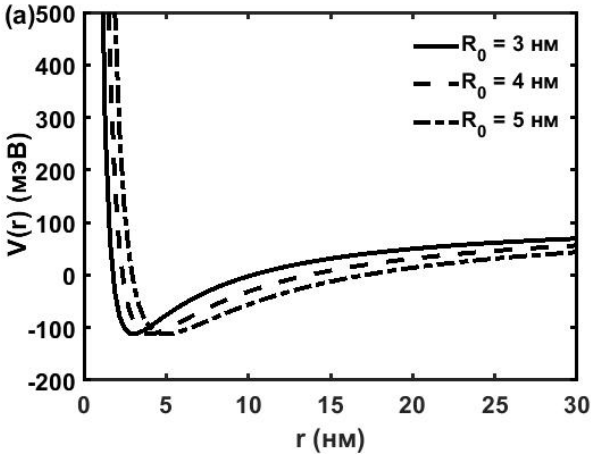


Рисунок 1а. Зависимость потенциала связи электрона $V(r)$ в КТ от расстояния r при фиксированном значении V_0=224.46 мэВ.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

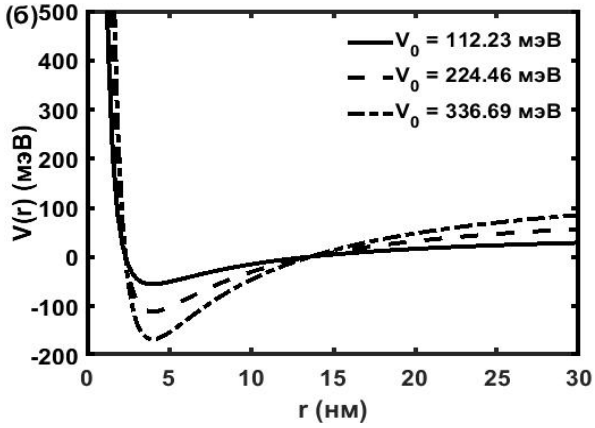


Рисунок 1б. Зависимость потенциала связи электрона $V(r)$ в КТ от расстояния r при фиксированном значении R_0=4 нм.

высоты потенциального барьера, но с различными значениями радиуса КТ (рис. 1а), а также при фиксированном размере КТ, но с различными значениями параметра V_0 (рис. 1б). Видно, что потенциал можно представить в виде непрерывной функции, определяющейся радиусом КТ и шириной потенциального барьера.

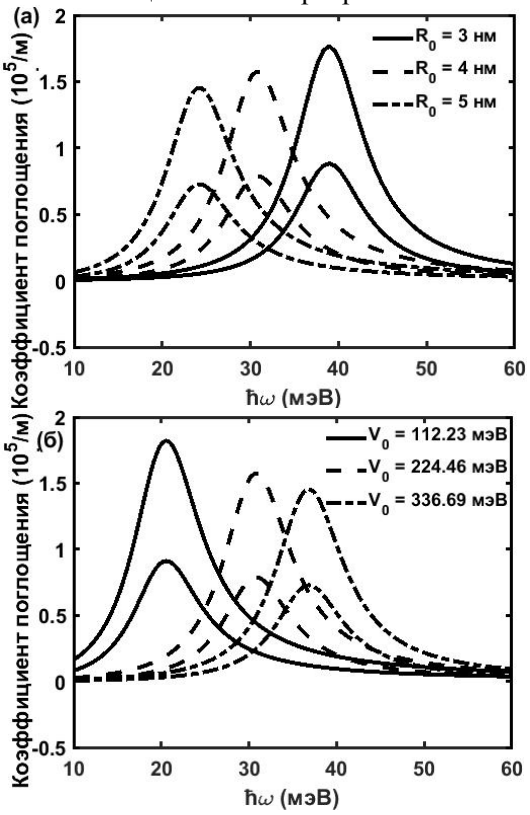


Рисунок 2. Коэффициенты линейного (верхние кривые) и суммарного поглощения (нижние кривые) для различных значений радиуса R_0.(а) и потенциала V_0 (б) от энергии фотона. $I = 0.8\times10^9$ Вт/м^2.

На рис. 2 представлено влияние радиуса и потенциала КТ на коэффициенты линейного и полного поглощения. Когда энергия фотона $\hbar\omega$ совпадает с разностью энергий основного и возбужденного уровней коэффициенты поглощения имеют максимальное значение. С увеличением высоты потенциала пики коэффициентов поглощения смещаются в сторону более высоких энергий. Уменьшение матричного элемента M_{21} приводит к уменьшению амплитуды коэффициента нелинейно-оптического поглощения третьего порядка.

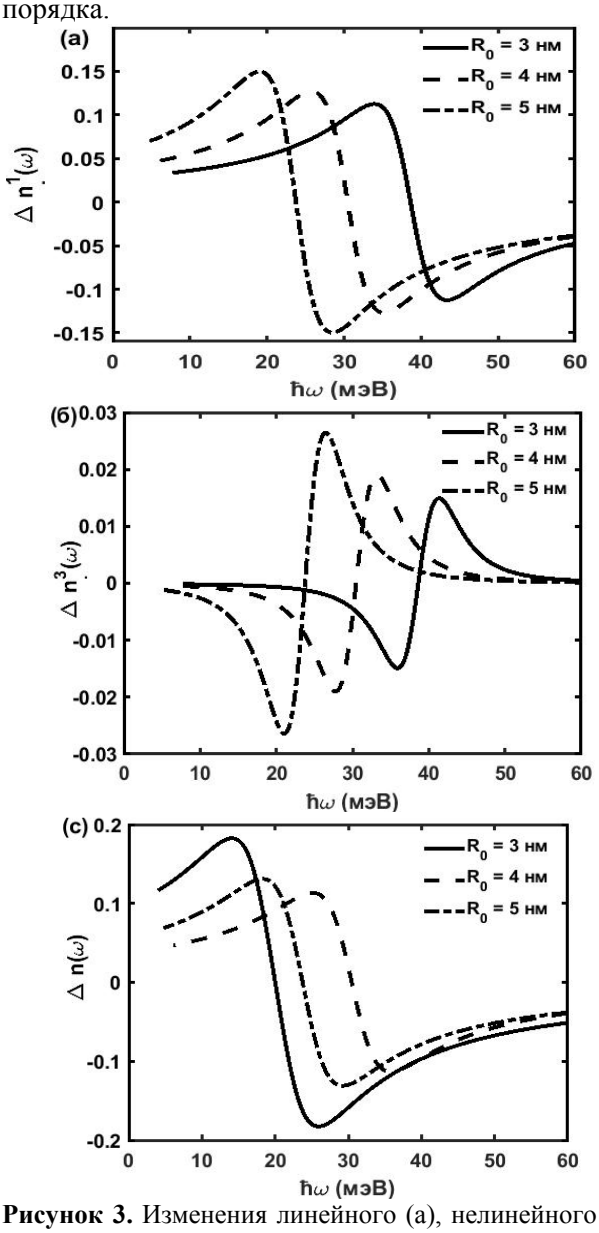


Рисунок 3. Изменения линейного (а), нелинейного (б) и полного (с) показателя преломления света от энергии фотона для различных значений радиуса КТ. V_0=224.46 мэВ и $I = 0.8\times10^9$ Вт/м^2.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

На рис. 3 показаны изменения линейного, нелинейного и полного показателя преломления света от энергии падающего фотона для различных значений радиуса КТ. Здесь наблюдаются нули изменения показателя преломления, которые соответствуют нулям потенциала связи по мере уменьшения размера КТ. Изменения показателей преломления при различных значениях высоты потенциального барьера при фиксированном значении радиуса КТ представлены на рис. 4.

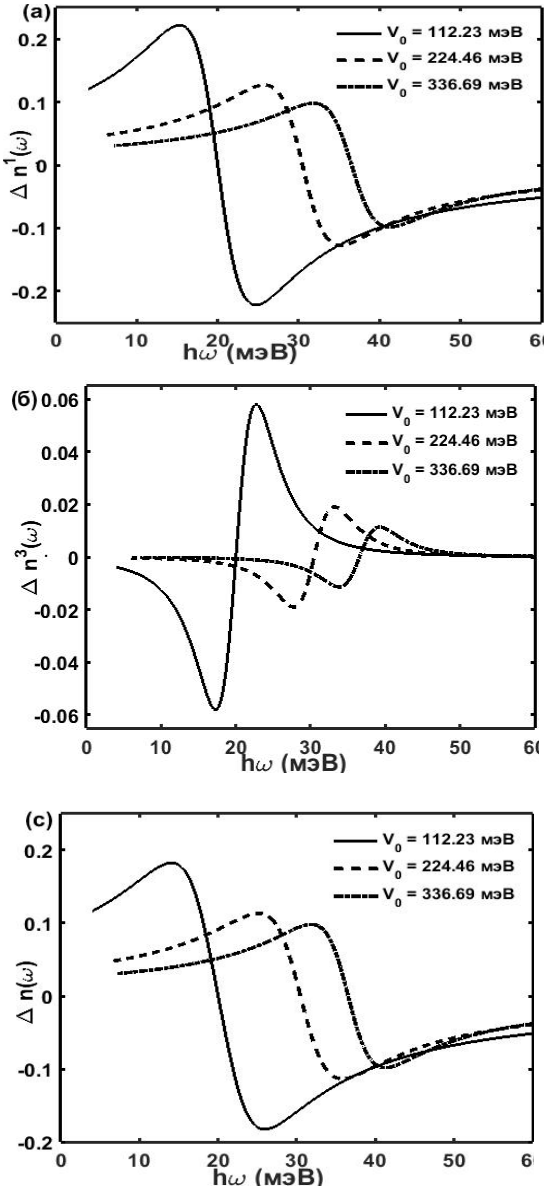


Рисунок 4. Изменения линейного (а), нелинейного (б) и полного (с)показателя преломления КТ от энергии падающего фотона для различных значений потенциала при фиксированном значении радиуса КТ (4 нм) и интенсивности $I = 0.8\times10^9$ Вт/м^2.

На рис. 4 сплошные кривые соответствуют V_0=112.23 мэВ, пунктирные – V_0=224.46 мэВ, точечные – V_0=336.69 мэВ. Из этого рисунка видно, что по мере увеличения высоты потенциального барьера V_0 изменения полного показателя преломления света уменьшаются и их положение смещается в сторону более высоких энергий. Это объясняется тем, что с увеличением высоты потенциала увеличивается и разность между дискретными уровнями электрона.

Также исследовано влияние интенсивности падающего излучения на изменение полного показателя преломления КТ при фиксированных значениях R_0 = 4 нм и V_0 = 224.46 мэВ. Результаты показаны на рис. 5. Видно, что показатель нелинейного преломления света третьего порядка зависит от интенсивности, и по мере увеличения интенсивности величина полного показателя преломления меняется. Изменение линейного показателя преломления среды преобладает при более низкой интенсивности (сплошная кривая), а изменение нелинейного показателя преломления среды начинает преобладать при увеличении интенсивности (пунктирная и точечная линии) лазерного излучения

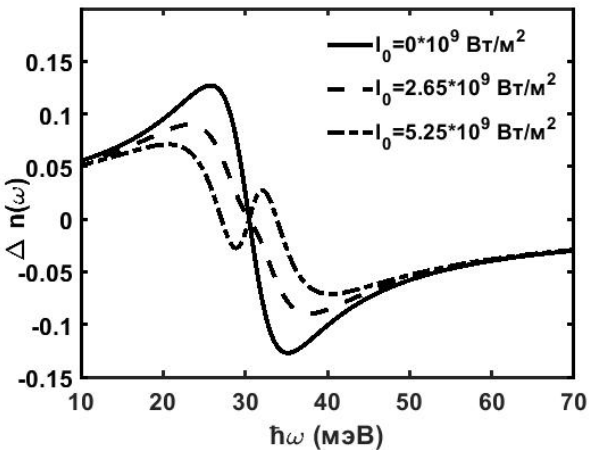


Рисунок 5. Зависимость полного показателя преломления от энергии падающего фотона для различных значений интенсивности падающего излучения. Радиус КТ и высота потенциального барьера выбраны следующими R_0 = 4 нм и V_0 = 224,46 мэВ.

IV. Заключение

Таким образом, в работе теоретически исследовано изменение линейной и нелинейной восприимчивостей сферических КТ. Получено решение уравнения Шредингера с использованием метода Никифорова-Уварова. В качестве

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

потенциала выбран обратно квадратичный потенциал Геллмана. Изменяя радиус КТ и глубину потенциала выявлены максимальные значения коэффициентов поглощения и интервал изменений показателя преломления.

Также показано, что состояние точки резонанса коэффициентов поглощения не меняется при изменении интенсивности, а показатель преломления среды зависит только от амплитуды.

Благодарности. Работа выполнена при частичной поддержке грантов Uzb-Ind-96-2021 и Uzb-Ind-83-2021.

Метаданные

On theory of linear and nonlinear susceptibilities of semiconductor spherical quantum dots

K.A. Korabaev[1], O.B. Ismailova[2,3], У.К. Сапаев[1]

[1]Tashkent State Technical University, Universitetskaya st., 4, 100095, Tashkent, Uzbekistan
[2]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Durmon Yuli st.,33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[3]Uzbek-Japanese Youth Innovation Center, Universitetskaya st., 2B, 100195, Tashkent, Uzbekistan

The equations for linear and nonlinear optic secceptibilities of spherical quantum dots for isolated media in which electrons connected with Gelman reverse quadratical potential have been obtained. For their solving we used Nikiforov-Uvarov method. The analytical expressions for linear and nonlinear absorption coiffients and also refractive index changes of quantum dots have been derived. In calculations the electric dipole moment matrix elements, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0$, according to the selection rules been chosen. The concrete dependences for quantum dots characteristics in gallium arsenide (GaAs) sample have been presented.

Keywords: Schrödinger equation; quantum dots; linear and nonlinear optical susceptibility; density matrix; dipole moment

Литература (References)

[1] D. Bera, L. Qian, T.K. Tseng, P.H. Holloway. Materials **3**, 2260 (2010).
[2] Y. Pu, F.Cai, D. Wang, J.X. Wang, J.F. Chen. Industrial & Engineering Chemistry Research **57**, 1790 (2018).
[3] D. Huber, M. Reindl, J. Aberl, A. Rastelli, R. Trotta. Journal of Optics **20**, 073002 (2018).
[4] R.W. Boyd. Nonlinear Optics (London, Academic press, 2020).
[5] P. Begjonov, B. Akhmadkhodjaev. Atomnaya fizika (Tashkent, Uchitel', . 1979.
[6] B.I. Ita, C.O. Ehi-Eromosele, A. Edobor-Osoh, A.I. Ikeuba. AIP Conf. Proc. **1629**, 360 (2014).
[7] B.I. Ita, A.I. Ikeuba. J. At. Mol. Phys. **13**, 1 (2013).
[8] H.E. Ghazi, A. Jorio, I. Zorkani. Opt. Commun. **331**, 73 (2014).
[9] Y. Yakar, B. Çakır, A. Özmen. Comput. Phys. Commun. **188**, 88 (2015).
[10] M.C. Onyeaju, J.O.A. Idiodi, A.N. Ikot, M. Solaimani, H. Hassanabadi. J. Opt. **46**, 254 (2017).
[11] D. Ahn, S.L. Chuang. IEEE J. Quantum Electron. **23**, 2196 (1987).

Яримўтказгичли сферик квант нуқталарнинг чизиқли ва ночизиқли киритувчанликлари назарияси

К.А. Қорабоев[1], О.Б. Исмоилова[2,3], У.К. Сапаев[1]

[1]Тошкент давлат техника университети, Университет кўч., 4, 100095, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дурмон йўли кўч., 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Ўзбекистон-Япония ёшлар инновация маркази, Университет кўч., 2Б, 100195, Тошкент, Ўзбекистон

Сферик симметрияга эга бўлган квант системалари учун Шредингер тенгламаси ёрдамида шарсимон квант нуқталарининг (КН) чизиқли ва ночизиқли оптик киритувчанликлари аналитик кўринишдаги ифодаси олинди. Шредингер тенгламасини ечиш учун муҳитда изолиясияланган электронлар тескари квадратик Гелман потенциали билан бўгланган деб қараб Никифоров-Уваров усули ёрдамида ечилди. Зичлик матрица формализими ёрдамида чизиқли ва ночизиқли ютилиш коэффицентлари ва муҳитнинг синдириш кўрсаткичи ўзгаришлари ҳисоблаб топилди. Электр дипол моментининг матрица элементлари $\Delta l = \pm 1$ ва $\Delta m = 0$ танлаш қоидалари бўйича ҳисобланди. Мисол сифатида галлий арсениддан (GaAs) яратилган квант нуқталар учун ҳисоблашлар олиб борилди.

Калит сўзлар: Шредингер тенгламаси, квант нуқта, потенциал тўсиқ, чизиқли ва ночизиқли оптик киритувчанлик, зичлик матрица формализими, дипол моменти.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposites

R.R. Jalolov[*,1], Z.Sh. Shaymardanov[1,2], Sh.Z. Urolov[1,3], B.N. Rustamova[1], I.G. Tursunov[3]

[1] Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbek Academy of Sciences, Durmon yuli str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2] National University of Uzbekistan, University str.4, 100174, Tashkent, Uzbekistan
[3] Chirchik State Pedagogical Institute of Tashkent region, Amir Temur str. 104, 111700, Chirchik, Uzbekistan

Received: 02.02.2022

*Corresponding author: e-mail rr_jalolov@iplt.uz, Phone: +998 97 427 27 71

В данном исследовании изучалась корреляция оптических и фотокаталитических свойств наностержней ZnO и нанокомпозитных материалов ZnO/Ag. Наностержни ZnO синтезированы при низких температурах гидротермальным методом, а наночастицы Ag – методом полиолов. При покрытии поверхности наностержней ZnO наночастицами Ag интегральная интенсивность спектра ФЛ наностержней ZnO уменьшилась в два раза. Однако было замечено, что эффективность деградации органического красителя нанокомпозитных материалов ZnO/Ag была в 2.2 раза выше, чем у наностержней ZnO. Обнаружено, что миграция носителей заряда через границы раздела наностержней ZnO и наночастиц Ag обусловлена уменьшением интегральной интенсивности ФЛ и повышением фотокаталитических свойств после покрытия поверхности наностержней ZnO наночастицами Ag.

Ключевые слова: наностержни ZnO, наночастицы Ag, фотолюминесценция, дефекты, фотокатализ.

In the study, the correlation of optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposite materials were investigated. ZnO nanorods were synthesized at low temperatures by the hydrothermal method, and Ag nanoparticles were synthesized using the polyol method. When the surface of ZnO nanorods was coated with Ag nanoparticles, the integral intensity of the PL spectrum of ZnO nanorods decreased by 2 times. However, it was observed that the degradation efficiency of the organic dye of ZnO/Ag nanocomposite materials was 2.2 times higher than that of ZnO nanorods. It was found that the migration of charge carriers through the interfaces of ZnO nanorods and silver nanoparticles was caused by a decrease in PL integral intensity and an increase in photocatalytic properties after the surface of ZnO nanorods was coated with Ag nanoparticles.

Keywords: ZnO nanorods, Ag nanoparticles, photoluminescence, defects, photocatalysis.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.304

I. Introduction

Nanostructured semiconductors are of great interest due to their extraordinare physico-chemical properties, which differ from their bulk counterparts. Despite its high bandgap energy (3.37 eV), low photocurrent density and low energy transfer efficiency, ZnO is still a very important material in many fields due to its unique crystallographic structure, high electrochemical stability, high electron mobility, large binding exciton energy [1-3]. There is a growing interest in the fabrication of nanocomposite materials based on ZnO nanostructures and the study of their fundamental properties. When ZnO nanostructures are coated with various

noble metal nanoparticles, their optical, electrical, and antibacterial properties can change. These changes will enable one to create compact light sources, chemical sensors, nanocomposite materials with unique hybrid properties that are promising for use in energy accumulation and storage and photocatalytic devices. Among the noble metals, silver is a promising metal for photocatalytic and energy conversion due to its stability, high electrical conductivity, low cost, and nontoxicity [4-5].

Typically, a photoluminescence (PL) spectrum of ZnO nanostructures consists of two parts: a near band edge (NBE) emission centered at around 380 nm and defect-related emission bands in the visible range [6]. The PL spectrum of a ZnO/Ag nanocomposite material also consists of two emission bands, as typically observed in ZnO nanorods. In the study [7], the authors noted that when the surface of hydrothermally synthesized ZnO nanorods are coated with silver nanoparticles, the intensity of the emission band in the UV range increases and the intensity of the emission band corresponding to defects in the visible range decreases. Similar results have been reported in [8, 9]. In the study [10], the authors noted that Ag nanoparticles had no effect on the PL spectrum of ZnO. But Munavar et al. [11] in the ZnO surface covered with Ag nanoparticles observed a simultaneous decrease in the intensity of the two emission bands in the PL spectrum. Despite the large number of research devoted to optical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures, many questions remain open.

This work reports a systematic study of dependence of the optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposites. We have synthesized 1D ZnO nanorods using a low-temperature hydrothermal method and Ag nanoparticles using polyol method. The relationships between luminescence properties of ZnO, ZnO/Ag and photocatalytic characteristics have been revealed and discussed. Our studies showed that the PL properties of the samples were correlated with the photocatalytic properties, and that an increase in the PL intensity led to a decrease in the photocatalytic efficiency of the sample.

II. Experiment

ZnO nanorods have been synthesized on stainless steel grid by hydrothermal route [12]. Before ZnO nanorods are grown, a seed layer is formed on the surface of the substrates. Dip coating method had been applied to prepare ZnO seed layer on substrates because of its low cost and easy approach. All the reagents (Sigma-Aldrich, 99%) used in the experiment were analytically pure and used without further purification. Zinc acetate dehydrate ($ZnC_4H_6O_42H_2O$) was dissolved into ethanol with stirring at room temperature for obtaining a clear homogenous solution. The stirred solution is taken in a beaker and the substrates are dipped in the solution with low velocities using a handmade automatic dip coating system and dried in air at room temperature.

Growth of ZnO nanorods is carried out in the following order: the aqueous solutions of zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_26H_2O$) and hexamethylenetetramine ($C_6H_{12}N_4$) were prepared. The resulting suspension was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave. The substrates with the ZnO seed layer were placed on the bottom of the autoclave. Finally, the autoclave was sealed and put into the water thermostat bath. The hydrothermal reaction is carried out at 90°C for 5 hours.

In this study, silver nanoparticles are synthesized using the polyol method. In the synthesis of silver nanoparticles, 30 ml of Ethylene Glycol (EG) is first heated to 70°C, then 700 mg of Polyvinylpyrrolidone (PVP K30) is added and mixed for 10 min using a magnetic stirrer. The prepared solution is removed from the oven and cooled to room temperature. After the solution has cooled, 100 mg of silver nitrate ($AgNO_3$) added and stirred at room temperature for 30 min. Then the solution is placed in a preheated oven at 140°C. After 5 minutes, the solution is removed from the oven and cooled to room temperature. The synthesized silver nanoparticles were separated from the solution at 13.000 rpm using a centrifuge.

Absorption spectra of the samples are detected using a UV/VIS-5100 spectrophotometer. The emission spectra of ZnO nanorods were obtained using a photoluminescence set-up coupled to 0.75 m monochromator with diffraction grating and high sensitive photomultiplier tubes. As excitation source, a longitudinally pumped nanosecond pulse N_2 laser emitting at 337 nm (pulse duration ~6 ns, P ~15 kW, repetition rate 100 Hz) was used. Emission spectra were recorded using a boxcar integrator with a gate width of 40 ns. The morphology of the ZnO nanostructures was examined using a scanning electron microscope (SEM) ZEISS EVO MA10.

III. Results and discussion

Morphology and particle size of the synthesized ZnO nanorods are shown in Fig. 1. As can be seen,

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

the hydrothermal growth method provided to synthesis a high density of uniform nanorods on stainless steel grid. These ZnO nanorods possess spindle-shaped and hexagonal form and their length and diameter are 15−20 and 0.8−1.2 μm, respectively. Nanorods are located chaotically and have predominantly horizontal positions on the substrate.

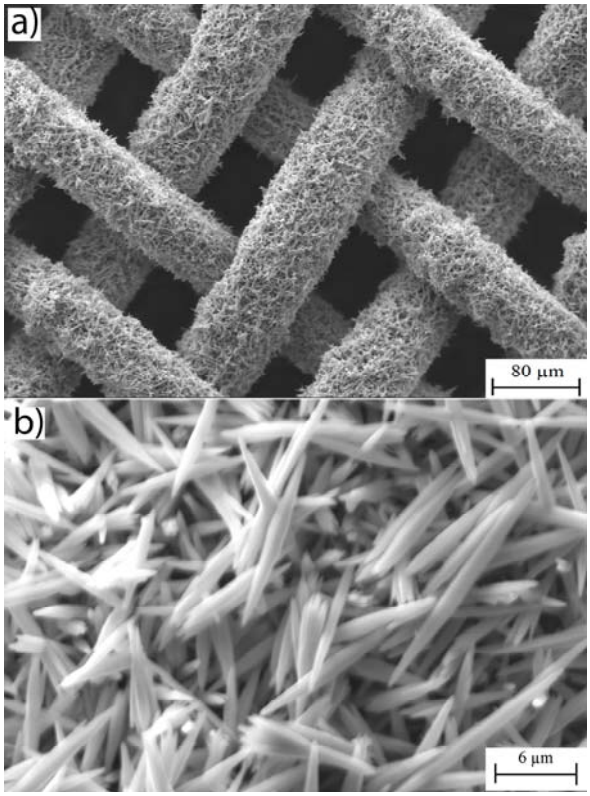


Figure 1. SEM images of ZnO nanorods obtained by scanning electron microscope.

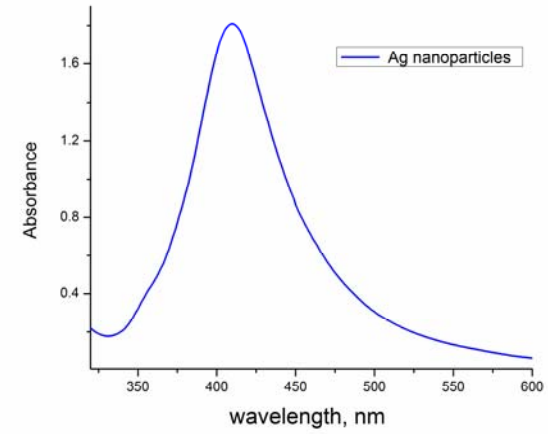


Figure 2. The absorption spectrum of the colloidal solution of the synthesized silver nanoparticles in ethanol.

The absorption spectrum of the colloidal solution of the synthesized silver nanoparticles in ethanol is given in Fig. 2. In the absorption spectrum of the synthesized silver nanoparticles, an absorption band at a wavelength of ~410 nm was observed. This absorption band belongs to the surface plasmon resonance (SPR) of silver nanoparticles [13-16]. In the study [14], the authors reported that when silver nanoparticles have around 30 nm in size, their maximum absorption band corresponding to SPR with a wavelength of 411 nm. Therefore the size of the synthesized silver nanoparticles is around 30 nm on the average and they have a spherical shape. The narrow absorption spectrum indicates that there is no significant difference between the sizes of the nanoparticles.

The surface of ZnO nanorods synthesized on the surface of stainless steel grid by hydrothermal method was coated with silver nanoparticles using dip-coating method. The photoluminescent and photocatalytic properties of the fabricated ZnO/Ag nanocomposite material were investigated. Figure 3 shows the PL spectra of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposite material.

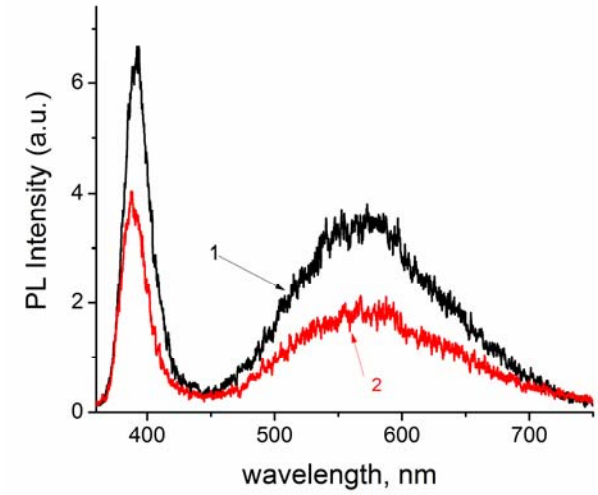


Figure 3. PL spectra of ZnO nanorods (1) and ZnO/Ag nanocomposite material (2).

Studies have shown that when as-grown ZnO nanorods are excited under UV light. PL spectrum of ZnO nanorods consist of two peaks: narrow and strong in the UV range and with weak and broad emission band in the visible range (Fig. 3, curve 1). The ratio of the maximum intensities of the emission peaks is 1.9. The PL spectrum contains a sharp UV peak located at 389 nm and a broad yellow emission band around at 570 nm. The UV peak was attributed to near band edge emission or free exciton of ZnO [7]. The yellow luminescence band can be attributed

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

to intrinsic defects and/or their complexes. The yellow band is often observed in zinc oxide nanomaterials grown from aqueous solutions at relatively low temperatures and is usually attributed to interstitial oxygen or complexes formed with the participation of oxygen [17-18].

The photoluminescence spectrum of the ZnO/Ag hybrid heterostructure fabricated by coating the surface of ZnO nanorods with silver nanoparticles is shown in Fig. 3, curve 2. The photoluminescence spectrum of the ZnO/Ag nanocomposite material also consisted of two emission bands, such as ZnO nanorods. However, the intensity of the emission band in the UV field decreased by 1.6 times, and the intensity of the emission band corresponding to the defects in the visible field decreased by 1.9 times. The ratio of the maximum intensities of the emission bands is ~2.15. The increase in the ratio of the maximum intensities of the emission bands is caused by changes in the energy diagrams and Fermi levels of the charge transfer mechanisms of the charge carriers through the ZnO and Ag interfaces [11]. The extinction of PL integral intensity is followed by the Stenr-Volmer quenching based on the SPR phenomenon in silver nanoparticles [12].

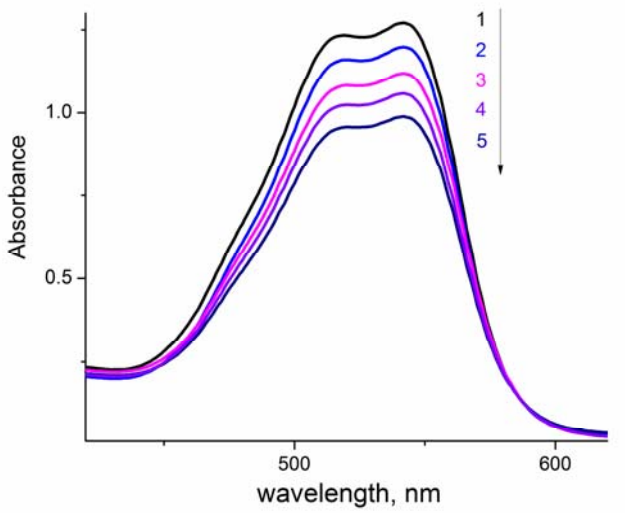


Figure 4. Absorption spectra detected at different times during the degradation of Corlon Red F3B dye when ZnO nanorods are irradiated with UV light: 1) 0, 2) 15, 3) 30, 4) 45, and 5) 60 minutes.

To study the photocatalytic properties of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposite material, 25 mg/*l* concentration solution of Corlon Red F3B dye in water was prepared and the absorption spectrum was determined (Fig. 4, curve 1). Illumination of the solution with UV light for half an hour showed that it could not degrade concentration of Corlon Red F3B dye. Degradation of the Corlon Red F3B dye occurred over time when ZnO nanorods were dropped into the solution and irradiated with UV light (Fig. 5, 2-5 curves). ZnO nanorods were irradiated with UV light, it was found that after 30 minutes and 60 minutes the concentration of the dye in the solution decreased by 12% and 23%, respectively. When the surface of ZnO nanorods was coated with silver nanoparticles, their photocatalytic efficiency was observed to increase significantly. The photocatalytic properties of ZnO/Ag nanocomposite material (Fig. 5) showed that the photocatalytic efficiency of ZnO/Ag nanocomposite material was ~1.89 times higher than that of ZnO nanorods, and that degradation of Corlon Red F3B dye by ~43% was observed when irradiated with UV light for 60 min.

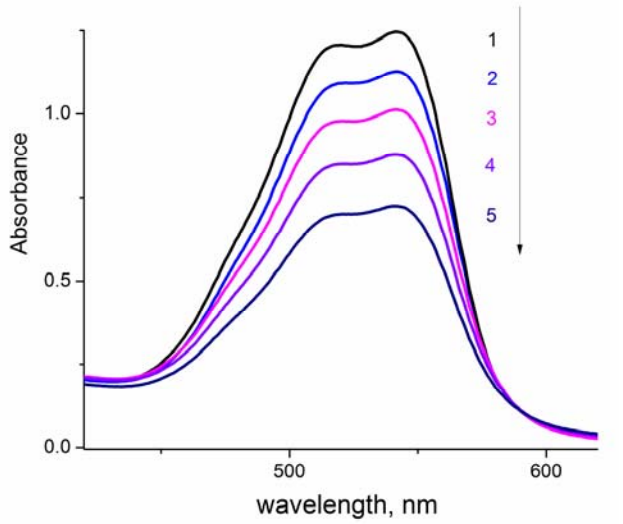


Figure 5. Absorption spectra detected at different times during the degradation of Corlon Red F3B dye when the ZnO/Ag nanocomposite is irradiated with UV light: 1) 0, 2) 15, 3) 30, 4) 45, and 5) 60 minutes.

The kinetic properties of the ZnO nanorods and the ZnO/Ag nanocomposite of the Corlon Red F3B dye decomposition mechanism under the influence of UV light were calculated using a first-order-pseudo-equation. Figure 6 below illustrates the kinetic properties of the photocatalytic process of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposites. As can be seen from the graph, the degradation process of Corlon Red F3B dye occurs almost according to the linear law. The value of the photocatalytic reaction apparent constant of Corlon Red F3B dye is $k_1 = 4.2\times10^{-3}$ min^{-1} for ZnO

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

nanorods (Fig. 6, curve 1). The fact that the value of the photocatalytic reaction apparent constant of the ZnO/Ag nanocomposite is $k_2 = 9.5\times10^{-3}$ min^{-1} indicates that it takes ~109 minutes for the organic dye to completely degradation, and this value is 2.2 times smaller than the photocatalytic reaction apparent constant for ZnO nanorod. (Fig. 6, curve 2).

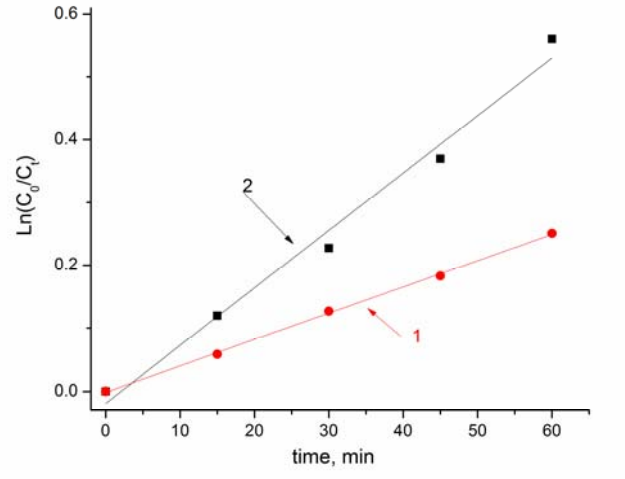


Figure 6. The kinetic properties of the Corlon Red F3B dye degradation mechanism calculated using the first-order-pseudoequation: 1) ZnO nanorods and 2) ZnO/Ag nanocomposites.

The increase in photocatalytic properties after the surface of ZnO nanorods is coated with silver nanoparticles is due to the migration of charge carriers through the interfaces of ZnO nanorods and silver nanoparticles. Under the influence of UV rays in ZnO nanorods electrons passing from the valence band to the conduction band gradually migrate to the surface. These excited electrons can easily pass without radiation to the energy level of the silver nanoparticles on the surface below the conduction band, which belongs to the SPR. As a result, the photogenerated electron-hole pair separates without recombination. This confirmation is supported by a ~2 times decrease in the PL integral intensity after silver nanoparticles are coated on the surface of ZnO nanorods. The separated electrons and holes actively participate in the oxidation-reduction reaction and serve to increase the photocatalytic efficiency.

IV. Заключение

We have synthesized 1D ZnO nanorods using a low-temperature hydrothermal method and Ag nanoparticles using polyol method. Correlation relationships between the optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods and ZnO/Ag nanocomposites were determined. When the surface of ZnO nanorods was coated with silver nanoparticles, the integral intensity of the FL spectrum decreased by 2 times. However, it is observed that the degradation efficiency of the organic dye of ZnO/Ag nanocomposite materials was 2.2 times higher than that of ZnO nanorods. Due to the convenient state of the energy levels of ZnO nanorods and Ag nanoparticles, photogenerated electron-hole pairs can separate without recombination. The separated electrons and holes actively participate in the redox reaction and lead to an increase the photocatalytic efficiency.

References

[1] P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, S. Sangkanu, A. Sukhoom, N. Muensit, J. Baltrusaitis. Powder Technol. **219**, 158-164 (2012). https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.032

[2] R Georgekutty, M K. Seery, S C. Pillai, J. Phys. Chem. C, **112**, 13563-13570 (2008).https://doi.org/10.1021/jp802729a

[3] Y. H. Zheng, C. Q. Chen, Y. Y. Zhan, X. Y. Lin, Q. Zheng, K. M. Wei, J. F. Zhu, J. Phys. Chem. C, **112**, 10773 (2008). https://doi.org/10.1021/jp8027275

[4] C.D. Gu, C. Cheng, H.Y. Huang, T.L. Wong, N. Wang, T.Y. Zhang. Cryst. Growth Des. **9**, No.7, 3278-3285 (2009). https://doi.org/10.1021/cg900043k

[5] V.V. Shvalagin, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii. J. Nanopart. Res. **9**, 427-440 (2007). https://doi.org/10.1007/s11051-006-9086-5

[6] Ü. Özgür, V. Avrutin, H. Morkoç. Mol Beam Epitaxy, **chapter 16** 369–416 (2013). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00016-5

[7] C. Yang, H. Yu, Y. Su, M. Chuang, C. Hsiao and T. Kao. IEEE Photonics Technology Letters **28**, No.4, 379-382 (2016).

[8] Li-li Wang, Wei Ma, Ji-long Ma, Guo-quan Shao, Int. J. Electrochem. Sci., **14**, 9150-9158 (2019). https://doi.org/10.20964/2019.09.81

[9] V. Kumar, J. Prakash, J.P. Singh, K.H. Chae, C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, V. Dutta. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **159**, 191-199 (2017). http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.colsurfb.2017.07.071

[10] D. Kulmatova, M. Baitimirova, U. Malinovskis, C.-F. Chang, Y. Gu, A. Tamulevičienė, D. Erts, and J. Prikulis, Lith. J. Phys. **61**, 161-168 (2021). https://doi.org/10.3952/physics.v61i3.4515

[11] K. Munawar, M.A. Mansoor, M.M. Olmstead, T. Zaharinie, M.N. Mohd Zubir, M. Haniffa, W.J. Basirun, M. Mazhar, Materials Chemistry and Physics **255**, 123220 (2020). http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123220

[12] R.R. Jalolov, B.N. Rustamova, Sh.Z. Urolov, Z.Sh. Shaymardanov. Uzbek Journal of Physics **23**, No.2, 40-44 (2021). https://doi.org/10.52304/.v23i2.238

[13] David Alba‐Molina, J. Juan, Giner‐Casares, Manuel Cano. Topics in Current Chemistry **378**, 8 (2020). https://doi.org/10.1007/s41061-019-0273-0

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

[14] R. Desai, V. Mankad and et al. Int. J. Nanosci. **4**, 30–4 (2012).
[15] A. Shekhar, M. Soumyo, M. Suparna. RSC Adv. **4**, 3974–83 (2014). https://doi.org/10.1039/C3RA44507K
[16] B.V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, R. Vaisnoras, L.M. Liz-Marzán. Adv. Funct. Mater. **16**, 766-73 (2006). https://doi.org/10.1002/adfm.200500667
[17] Y.W. Heo, D.P. Norton and S.J. Pearton. Journal of Applied Physics **98**, 073502 (2005). https://doi.org/10.1063/1.2064308
[18] Y.J. Lin, C.L. Tsai, Y.M. Lu and C.J. Liu. Journal of Applied Physics **99**, 093501, (2006). https://doi.org/10.1063/1.2193649

ZnO нанородлари ва ZnO/Ag нанокомпозитининг оптик ва фотокаталитик хоссалари

Р.Р. Жалолов[1], З.Ш. Шаймарданов[1,2], Ш.З. Уролов[1], Б.Н. Рустамова[1], И.Г. Турсунов[3]

[1]Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, ЎзР ФА, Дўрмон йўли кўчаси, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ўзбекистон Миллий Университети, Университет кўчаси 4, 100174, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Чирчиқ Давлат Педагогика Институти, Амир Темур кўчаси 104, 111700, Чирчиқ, Ўзбекистон

Ушбу ишда ZnO нанородлари ва ZnO/Ag нанокомпозит материалларининг оптик ва фотокаталитик хоссаларининг ўзаро корреляцияси тадқиқ қилинди. ZnO нанородлари паст ҳароратда гидротермал усулда ва Ag нанозарралари полиол методи ёрдамида синтез қилинди. ZnO нанородлари сиртини кумуш нанозарралари билан қопланганда, ФЛ спектрининг интеграл интенсивлиги 2 марта камайиши содир бўлди. Шу билан бирга, ZnO/Ag нанокомпозит материалларининг органик бўёқни парчалаш самарадорлиги ZnO нанородларига қараганда 2.2 марта ортгани кузатилди. ZnO нанородлари сиртини Ag нанозарралари билан қоплангандан сўнг ФЛ интеграл интенсивлигининг камайиши ва фотокаталитик хоссаларининг ортишига ZnO нанородлари ва кумуш нанозарраларининг интерфейслари орқали заряд ташувчиларнинг миграцияси сабаб бўлиши аниқланди.

Калит сўзлар: ZnO нанородлари, Ag нанозарралари, фотолюминесценция, нуқсонлар, фотокатализ.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Разработка эффективных солнечных элементов на основе неорганического $CsPbI_3$ перовскита в атмосферных условиях

Э.А. Захидов[1], Ш.К. Нематов[1,2], Л.Р. Нурумбетова[1], А.Й. Тургунбоев[1], Б.Г. Хидиров[2,3], И.Р. Бойназаров[1], А.А. Сапарбаев[*1,3]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз имени У.А. Арифова, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, ул. Университетская 4, 100174, Ташкент, Узбекистан
[3]Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, ул. Университетская 2, 100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 05.02.2022

* Corresponding author: e-mail: saparbaevaziz83@gmail.com Phone: +998 88 780 14 41

В последнее время большое внимание уделяется солнечным элементам на основе неорганических перовскитов. Однако качество и толщина перовскитных пленок все еще неудовлетворительны из-за ограниченной растворимости исходных материалов. Здесь описан простой процесс нанесения двойного покрытия для изготовления высококачественной перовскитной пленки в атмосферных условиях. Такие дефекты, как точечные отверстия, эффективно устраняются нанесением второго покрытия с дальнейшим увеличением размеров зерен, что значительно подавляет рекомбинацию зарядов в перовскитных пленках. С изменением толщины пленки улучшается поглощение падающего света. Как следствие, в традиционных перевернутых планарных перовскитных солнечных элементах эффективность преобразования энергии достигает 11.4% при значительном улучшении параметров устройства, что на 43% больше по сравнению с контрольным устройством (8%). Стабильность устройства также улучшается за счет образования высококачественной перовскитной пленки при двойном покрытии. Результаты показывают, что метод двойного покрытия является многообещающим для разработки высокопрочных и эффективных перовскитных солнечных элементов.

Ключевые слова: перовскит $CsPbI_3$, рентгеноструктурный анализ, спектры поглощения, плотность тока.

Recently, much attention has been paid to solar cells based on inorganic perovskite materials. However, the quality and thickness of perovskite films are still unsatisfactory due to the limited solubility of the starting materials. Described here is a simple multiple coating process for fabrication high quality perovskite films under full air condition. Defects such as pinholes can be effectively eliminated by the second coating with a further increase in grain size, which significantly suppresses charge recombination in perovskite films. In addition, such film thickness can lead to improve the absorption of incident light. As a result, the traditional inverted planar perovskite solar cells achieve an energy conversion efficiency of 11.5% with significantly improved device parameters, which is 44% more than the control device (8%). In addition, the stability of the device is also improved by such high-quality multiple coated perovskite films. The results show that this multiple coating method is a promising choice for high strength and efficient perovskite solar cells.

Keywords: $CsPbI_3$ perovskite, X-ray diffraction (XRD) analysis, absorption spectra, current density.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.310

I. Введение

В течение последнего десятилетия органические солнечные элементы и перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) привлекли значительное внимание в качестве возобновляемых источников энергии нового поколения, имеющих такие преимущества, как низкая стоимость, гибкость, малый вес и экологичность, за счет производства из растворов [1–6]. Перовскитные материалы широко изучены из-за их превосходных фотофизических и других свойств [7–10]. Большие усилия были приложены для разработки высокопроизводительных ПСЭ, и эффективность преобразования энергии (ЭПЭ) за несколько лет была увеличена с 3.8% (в 2009 году [11]) до более чем 25.2% [12], что сделало ПСЭ наиболее перспективным для практического использования. Однако срок службы этих солнечных элементов оказался решающим ограничивающим фактором для реального применения. Несмотря на то, что в последнее время достигнуто серьёзное улучшение органо-неорганических ПСЭ с более совершенным активным слоем и высокостабильными интерфейсными материалами, слой перовскита по-прежнему поэтапно разлагается на йодид свинца и органический компонент из-за дефектов органического компонента, легкой сублимации, влажной коррозии или фотоокисления [13–16].

Одним из способов исключения этих проблем является замена органической части устройства неорганическим элементом для получения цельнонеорганического ПСЭ, и недавние результаты показали приемлемые значения фотостабильности, влагостабильности и термостабильности таких устройств. Среди цельно-неорганических перовскитов на основе галогенидов металлов только $CsPbI_3$ с кубической фазой (α-$CsPbI_3$) обладает подходящей шириной запрещенной зоны (~1.72 эВ) для фотоэлектрических приложений [17–19]. Однако желаемый материал α-$CsPbI_3$ может быть образован при высокой температуре, выше 310°C, с помощью традиционных методов, приводящих к быстрой деградации до нежелательной желтой δ-фазы в атмосфере при комнатной температуре, когда ширина запрещенной зоны составляет ~2.82 эВ, что неприемлемо для фотоэлектрических приложений [20, 21]. Кроме того, толщина фотоактивного слоя, полученного традиционными методами, ограничена из-за плохой растворимости исходных материалов, что не позволяет обеспечить поглощение всего потока подающего света. Кроме того, готовые пленки имеют много дефектов, такие как отверстия и трещины, что приводит к ухудшению работы устройства [22-24]. В 2016 году Луо и др. использовали йодисто-водородную кислоту (HI) в качестве добавки к уже имеющемуся раствору и дополнительно использовали изопропанол для последующей обработки с целью повышения ЭПЭ, что привело к стабилизации α-$CsPbI_3$ при низкотемпературном фазовом переходе [25]. С тех пор было предпринято несколько попыток дальнейшего улучшения качества фотоактивных пленок, таких как введение небольшого количества добавок в предшественников перовскита [26, 27], последующая обработка поверхности для дальнейшего улучшения роста кристаллических зерен и/или улучшения стабильности [28–30], а также разработка новых методов выращивания высококачественной и стабильной пленки α-$CsPbI_3$ [31, 32]. Для практического применения простых и недорогих процессов ПСЭ изготовление тонкого, высококачественного активного слоя по-прежнему весьма желательно. В этой работе описывается простой процесс двойного (двухкратного) нанесения покрытия для изготовления высококачественной перовскитной пленки в атмосферных условиях. После приготовления первого слоя перовскита мы быстро наносим еще один слой сверху. При таком методе толщина изготовленного слоя перовскита, очевидно, увеличивается, но при этом также эффективно устраняются такие дефекты, как точечные отверстия и трещины в пленке, что приводит к увеличению ЭПЭ до 11.4%, что на 43% больше по сравнению с контрольным устройством (8%) в перевернутых планарных устройствах.

II. Описание объекта и методов исследования

Йод цезия (CsI) и йод свинца (PbI_2) были куплены в Сиане (Polymer Light Technology Inc, Китай). Водный раствор поли (3,4-этилен-диокситиофен)/поли(стиролсульфонат) (PEDOT:PSS) (Clevios PVP Al4083) и метиловый эфир [6,6]-фенил-C61-масляной кислоты (PC61BM) были приобретены у компании HC Starck (Леверкузен, Германия) и American Dye Sources Inc. (Бэд'Урф, Квебек, Канада) соответственно. Фторид лития (LiF, 99.99%) и йодистоводородная кислота (HI, 45

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

мас.%) были получены от Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd (Шанхай, Китай). Стеклянные подложки с покрытием из оксида индия и олова (ITO) с сопротивлением листа 15 Ом/см^2 были предоставлены компанией Shenzhen Display (Шэньчжэнь, Китай).

II.1. Изготовление и характеристики устройства

Стеклянные подложки, покрытые ITO, очищали ультразвуком в ацетоне, деионизированной (ДИ) воде и изопропиловом спирте (IPA) в течение 13 мин (в каждом), а затем сушили с использованием газообразного азота высокой чистоты. Затем PEDOT:PSS наносили центрифугированием (4000 об/мин, 20 с) на подложку, после чего отжигали в печи при 160°C в течение 20 минут на воздухе. Затем получали раствор предшественника с диметилформамидом в соотношении 1:1 M (0.5 M) и перемешивали в течение 12 час на воздухе. 66 мкл HI кислоты добавляли в 1 мл раствора предшественника перед приготовлением перовскитных пленок.

Пленку перовскита получали путем нанесения раствора при центрифугировании подложки при 4000 об/мин в течение 15 с. Чтобы улучшить качество пленки и ее толщину, процесс быстрого нанесения покрытия был повторен еще раз. Затем подложку нагревали при 100°C в течение 10 мин на плите в атмосферных условиях (рис. 1а). При этом цвет пленок изменялся от слегка светло-желтого до темно-коричневого (рис. 1б). После этого слой $PC_{61}BM$ наносили центрифугированием (1200 об/мин, 30 с) на пленку $CsPbI_3$. Катод, состоящий из LiF (1 нм) и Al (100 нм), осаждали в вакууме при остаточном давлении 5×10^{-4} Па с помощью термического испарителя. Структура ПСЭ проиллюстрирована на рис. 1в. Для покрытия перовскитной плёнки использовали “spin coating” метод с помощью спин-коатера модели RW-4A.

Спектры поглощения пленок на стекле ITO были получены на сканирующем спектрофотометре (Shimadzhu UV-1280). Bruker D8 ADVANCE был использован для записи дифракционных рентгеновских лучей (XRD) пленок перовскита. Морфология поверхности пленок была охарактеризована с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4800 (СЭМ). Толщина пленок измерялась профилометром Veeco Dektak 150. Фотоэлектрические параметры регистрировали с помощью измерительного блока источника Keithley 2420 при стандартном освещении 100 мВт/см^2 (AM 1,5 G) от солнечного симулятора Ньюпорт. Спектры фотолюминесценции получены с помощью настольного спектрофлуориметра Horiba Jobin Yvon FluoroMax-4.

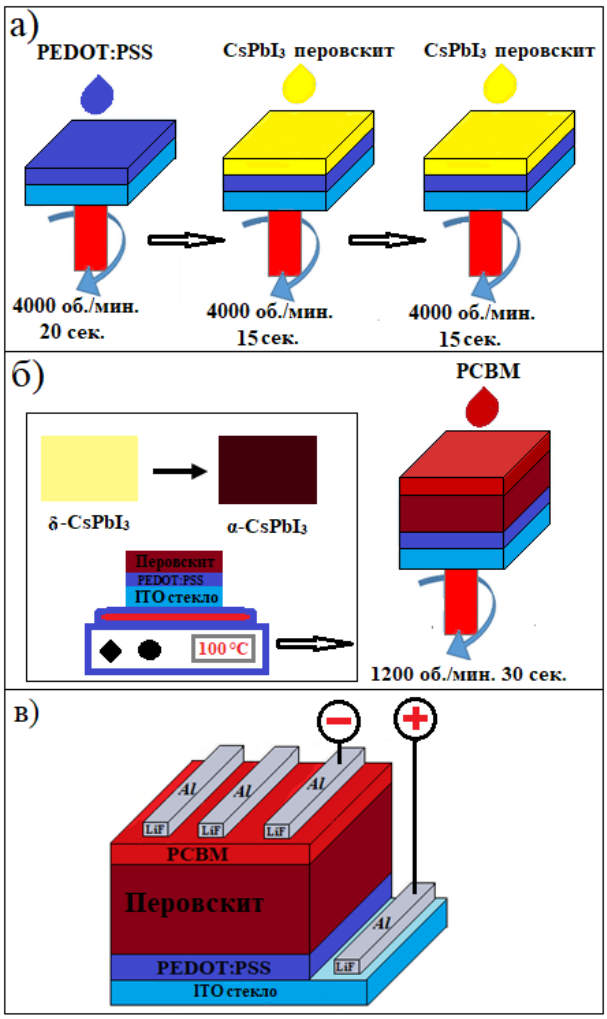


Рисунок 1. Схема приготовления пленки $CsPbI_3$ (а), структура перовскитного слоя (б) и ПСЭ (в).

III. Результаты и обсуждение

III.1. Оптические и морфологические свойства

Обычно слои перовскита α-$CsPbI_3$ получают из раствора-предшественника CsI и PbI_2 с соответствующей добавкой HI, чтобы они могли кристаллизоваться при низкой температуре обработки, около 100°C [24]. При комнатной температуре $CsPbI_3$ имеет орторомбическую структуру (желтая фаза δ-$CsPbI_3$), тогда как кубическая структура (черная фаза α-$CsPbI_3$) образуется только при

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

температуре выше ~100°C. [24]. Изображение готовых слоев представляет собой очень гладкую поверхность (рис. 1б). Однако в СЭМ-изображениях, показанных на рис. 2а, было обнаружено большое количество точечных отверстий, которые соответствовали ранее опубликованным результатам [24, 25]. Это приводит к появлению большого количества дефектов и/или центров рекомбинации и уменьшению сопротивления шунта, что приводит к снижению производительности устройства [32]. После быстрого нанесения второго капельного покрытия отверстия хорошо заделаны (рис. 2б). Кроме того, размер зерен кристалла перовскита еще более увеличился. Таким образом, в пленке с двойным покрытием точечные отверстия не зафиксированы, а толщина пленок увеличилась примерно на 20% (с 212 нм до 253 нм).

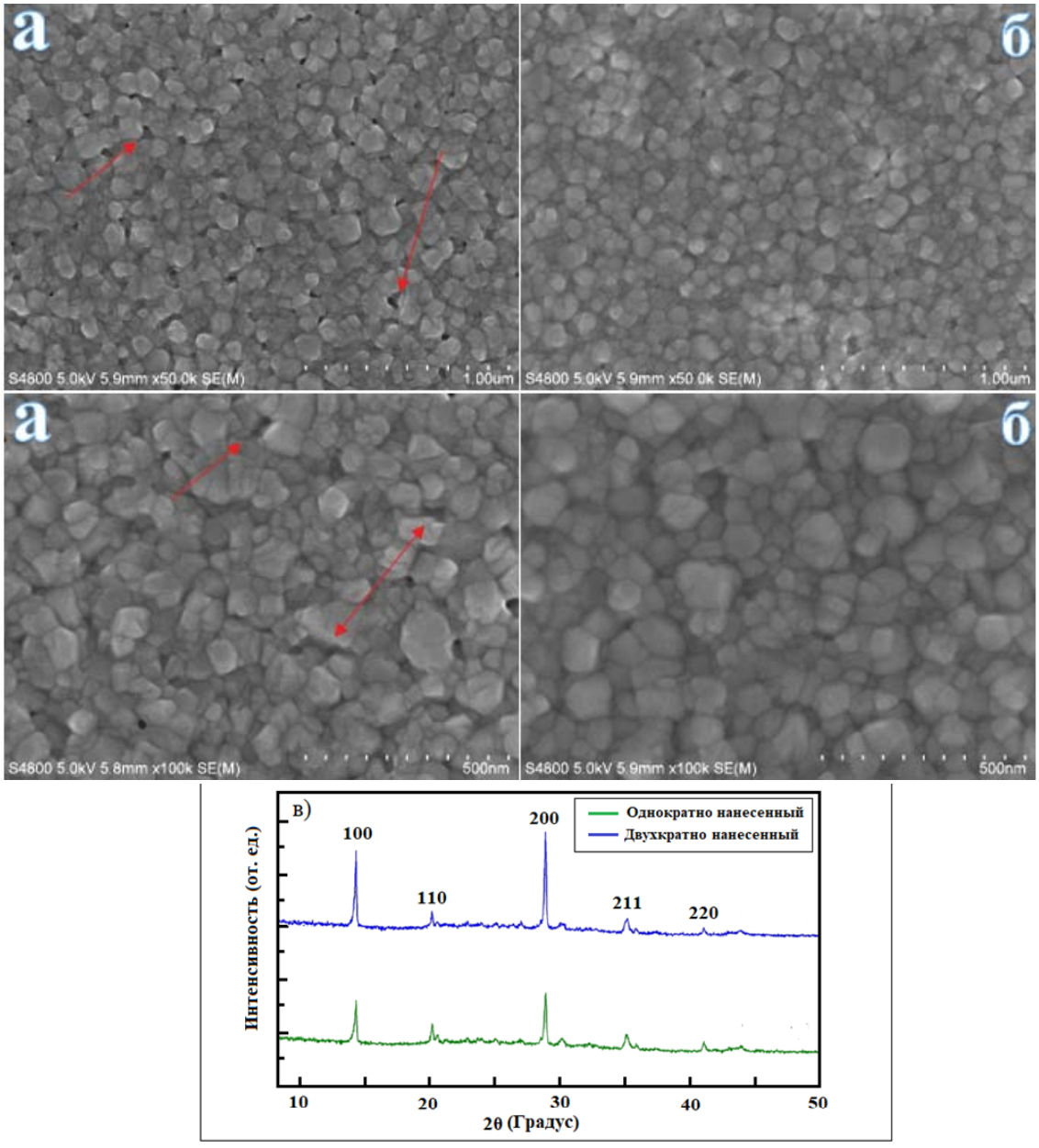


Рисунок 2. СЭМ фотографии (а) однослойного и (б) двойного перовскитного слоя и (в) рентгеноструктурный анализ кристаллических структур α-$CsPbI_3$ перовскита.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

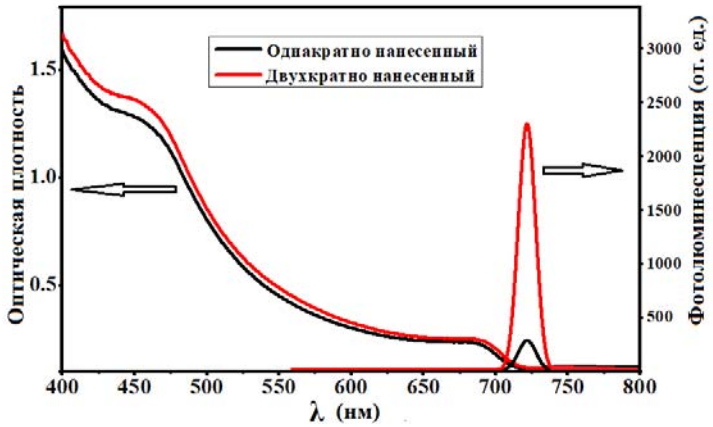


Рисунок 3. Спектры поглощения и фотолюминесценции слоя перовскита.

На рис. 3 показаны спектры поглощения слоя перовскита в УФ и видимой областях в двух изученных условиях. Эти две пленки демонстрируют сходные спектры поглощения света в широком диапазоне, что указывает на образование перовскита α-$CsPbI_3$. Кроме того, форма спектров поглощения и площадь поглощения перовскитных пленок, полученных при однократном и двукратном нанесении с отжигом при температуре 100°C, свидетель-ствуют о том, что черная фаза α-$CsPbI_3$ соответствует структуре перовскита, изученного ранее в работах [33, 34]. При этом следует обратить внимание на значительно более интенсивное поглощение в коротковолновой и ИК областях спектра при нанесении второго слоя.

Для дальнейшего исследования влияния качества пленки на улучшение характеристик устройства были получены спектры фотолюминесценции перовскитных пленок на кварцевом стекле, что позволяет избежать влияния инжекции заряда между перовскитом и электродом [35, 36]. Как видно на рис. 3, интенсивность фотолюминесценции перовскитной пленки с однократным покрытием более слабая, а интенсивность пленок с двойным покрытием значительно возрастает. Повышенная интенсивность фотолюминесценции указывает на то, что как плотность дефектов, так и плотность ловушек эффективно подавляются в пленках с вторичным покрытием.

Кроме того, проведен рентгеноструктурный анализ кристаллических структур пленок перовскита, полученных в различных условиях, как показано на рис. 2в. Видно, что в обеих пленках обнаружены дифракционные пики (100), (110), (200), (211) и (220), свидетельствующие об образовании кубической кристаллической фазы α-$CsPbI_3$ [36–38]. В пленке перовскита α-$CsPbI_3$ присутствие дифракционных пиков (100) и (200) указывает на образование кубической или черной фазы α-$CsPbI_3$, что согласуется с предыдущими результатами [25, 36]. Что касается пиковой интенсивности, то структура пленки с двойным покрытием значительно более совершенна, что является признаком роста кристалличности, и это согласуется с результатами, полученными на сканирующем электронном микроскопе (см. рис. 2а и 2б). Средний размер зерна, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет около 43 нм и 55 нм соответственно для образца с одноразовым и двукратным покрытием вдоль пика (200) [39–41].

III.2. Фотоэлектрические параметры

Можно предположить, что улучшенный размер зерна и толщина пленки в сочетании с усовершенствованной морфологией поверхности привели к повышению ЭПЭ устройства, что будет дополнительно обсуждено ниже. Таким образом, перовскитные солнечные элементы с перевернутым планарным гетеропереходом со структурой TO/PEDOT:PSS/$CsPbI_3$/PC_{61}BM/LiF/Al были изготовлены в атмосферных условиях. Для сравнения также было подготовлено контрольное устройство с однократно нанесенным слоем перовскита.

На рис. 4 и в табл. 1 показаны кривые зависимости плотности тока от напряжения (*J*-*V*) и соответствующие параметры устройства. Устройство показывает ЭПЭ 8% при токе короткого замыкания (J_{SC}) 12.54 мА/см^2, напряжении холостого хода (V_{OC}) 0.94 В и коэффициенте заполнения

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

(FF) 68.1%, а также при освещении AM 1.5 G, что сопоставимо с предыдущими данными с использованием аналогичного метода [26].

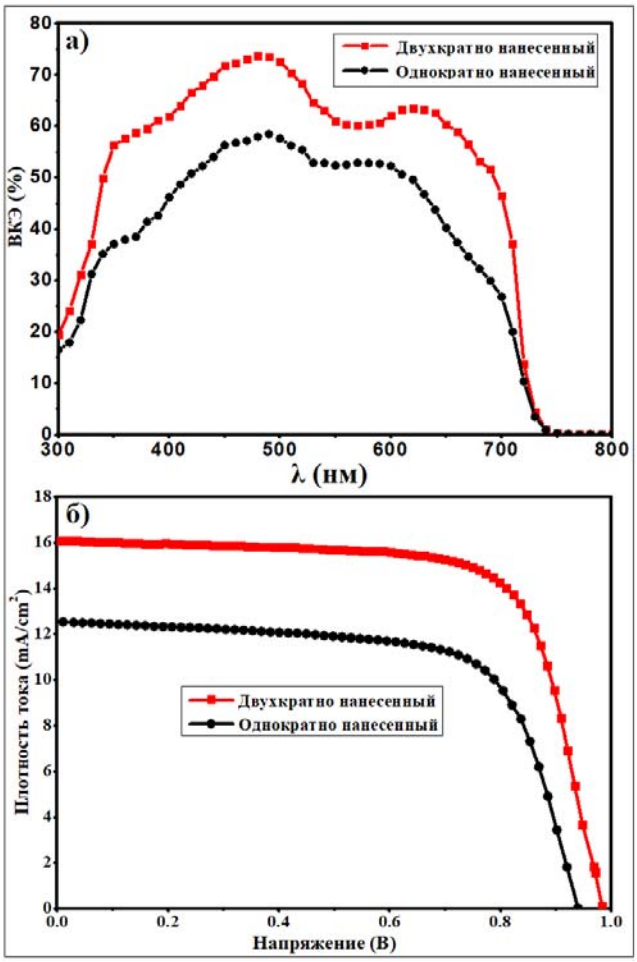


Рисунок 4. (а) Спектры внешней квантовой эффективности ВКЭ и (б) кривые вольтамперной характеристики перовскитных солнечных элементов.

Таблица 1. Фотоэлектрические параметры солнечных элементов.

Солнечный элемент	V_{OC}, В	J_{SC}, mA/cm^2	FF, %	ЭПЭ, %
Однократно нанесённый	0.94	12.54	68.1	8.0
Двухкратно нанесённый	0.98	16.05	72.4	11.4

Однако фотоэлектрические характеристики исследуемого устройства все еще ограничены относительно низкими значениями J_{SC}, V_{OC} и FF. Как обсуждалось выше, одна из причин заключается в том, что такая перовскитная пленка, образованная центрифугированием, имела множество точечных отверстий, а размеры зерен контрольных пленок были относительно небольшими, что могло бы привести к серьезной рекомбинации заряда и, следовательно, к плохому J_{SC}. Другой причиной является ограниченная толщина перовскитных пленок, полученных в традиционных условиях, из-за плохой растворимости исходных материалов, что снижает эффективность поглощения света. Если толщина пленки увеличивается за счет снижения скорости нанесения покрытия, то характеристики устройства также ухудшаются (рис. 5а).

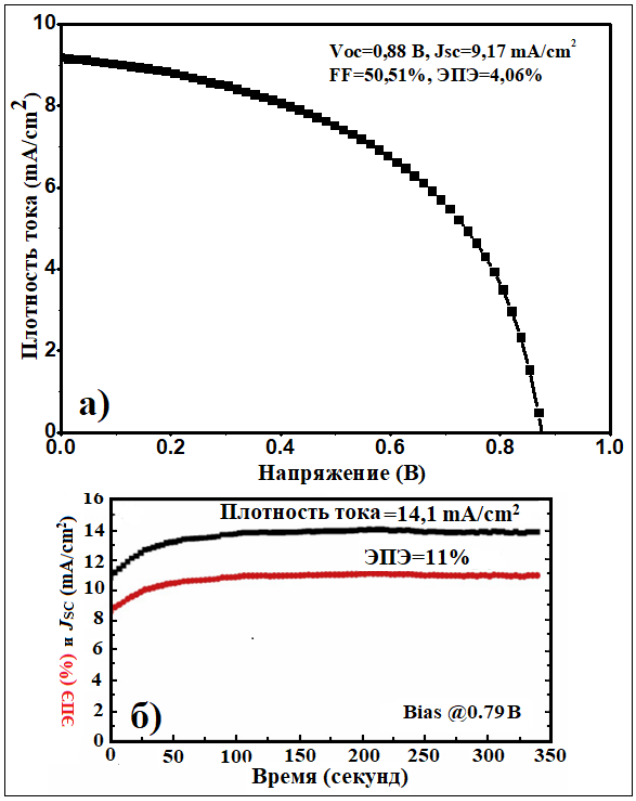


Рисунок 5. (а) Кривая вольтамперной характеристики с однократным нанесением покрытия при 3000 об/мин и (б) стабильная выходная мощность пленки перовскита, полученная методом двукратного нанесёния покрытия.

После модификации с помощью быстрого капельного покрытия второй раз с помощью прекурсоров перовскита толщина пленки и морфология поверхности пленок были значительно улучшены до почти полного устранения точечных отверстий и отросших зерен. Эти результаты означают, что процесс двойного покрытия может эффективно устранить дефекты и плотность ловушек в перовскитной пленке и улучшить перенос заряда. Таким образом, ЭПЭ устройства достигает 11.4%, и все связанные параметры устройства, включая J_{SC}

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

(16.05 мА/см^2), V_{OC} (0.98 В) и FF (72.4%), были качественно улучшены.

Таким образом, дефектность и толщина модифицированной перовскитной пленки могут быть эффективно улучшены, что будет однородно улучшать фотоотклик во всем диапазоне.

Спектры внешней квантовой эффективности (ВКЭ) устройств представлены на рис. 4а, и они хорошо согласуются со спектрами поглощения перовскита. Хотя формы кривых ВКЭ для устройств без второго покрытия и со вторым покрытием похожи, абсолютные значения ВКЭ у них сильно различаются, что согласуется с результатами кривых *J-V*. Также были измерены изменения выходной мощности с течением времени при фиксированном напряжении в точке максимальной мощности (0.79 В) на кривой *J–V*, как показано на рис. 5б.

Для устройства со вторым покрытием был получен высокий стабильный выходной сигнал с ЭПЭ 11.0% и J_{SC} 14.1 мА/см^2, который остается почти постоянным в долгосрочном масштабе. Такой высокий и стабильный ЭПЭ выходной мощности можно объяснить улучшенным качеством слоя перовскита с быстрым нанесением второго покрытия. Кроме того, стабильность устройства ПСЭ со вторым покрытием также была протестирована в перчаточном боксе, и результаты представлены в табл. 2. Спустя 60 дней устройство все еще показывало ЭПЭ 7.5%, что указывает на то, что такая технология двойного покрытия является эффективным методом повышения как эффективности, так и стабильности.

Таблица 2. Изменения фотоэлектрических параметров солнечных элементов с течением времени.

Время (сутки)	V_{OC}, В	J_{SC}, mA/cm^2	FF, %	ЭПЭ, %
1	0.98	15.65	74.2	11.4
3	0.96	13.21	75.6	9.53
7	0.96	10.74	77.4	7.98
60	0.96	10.55	74.1	7.5

Известно, что дефекты и/или ловушки в фотоактивных слоях могут действовать как центры рекомбинации зарядов, что может существенно повлиять на производительность устройства [40].

Эти результаты дополнительно демонстрируют, что метод двойного покрытия может эффективно улучшить качество пленки и производительность устройства. Для того чтобы сделать вывод, является ли метод эффективным, большое значение имеет воспроизводимость фотоэлектрических характеристик солнечных элементов. Известно, что качество пленки перовскита является ключевым фактором для создания эффективных ПСЭ. Благодаря такому быстрому повторному нанесению покрытия, поры в перовскитных пленках были эффективно устранены, а размер зерен снова увеличился. В общем, можно сказать, что высокая производительность исследованных устройств обусловлена значительно улучшенным качеством фотоактивных слоев.

IV. Заключение

Таким образом, высококачественные пленки перовскита были получены методом двукратного нанесения покрытия в атмосферных условиях. Результаты демонстрируют, что точечные отверстия в пленках эффективно устранены и размеры зерен увеличены, рекомбинация зарядов также значительно подавлена. Кроме того, толщина пленки увеличена, что позволяет лучше использовать интенсивность падающего света. Следовательно, эффективные инвертированные ПСЭ из α-$CsPbI_3$ демонстрируют высокий ЭПЭ вплоть до 11.4% при улучшенных параметрах устройства. Результаты работы показывают, что простые методы могут эффективно улучшить производи-тельность устройства и открыть путь для потенциальных практических приложений.

Метаданные

Development of efficient solar cells based on inorganic $CsPbI_3$ perovskite in air conditions

E.A. Zakhidov[1], Sh.K. Nematov[1,2], L.R. Nurumbetova[1], A.Y. Turgunboev[1], B.G. Khidirov[1,2], I.R. Boynazarov[1], A.A. Saparbaev[1,3]

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

[2]Tashkent State Technical University, University str., 2, 100174, Tashkent, Uzbekistan

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

Recently, much attention has been paid to solar cells based on inorganic perovskite materials. However, the quality and thickness of perovskite films are still unsatisfactory due to the limited solubility of the starting materials. Described here is a simple multiple coating process for fabrication high quality perovskite films under full air condi-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

tion. Defects such as pinholes can be effectively eliminated by the second coating with a further increase in grain size, which significantly suppresses charge recombination in perovskite films. In addition, such film thickness can lead to improve the absorption of incident light. As a result, the traditional inverted planar perovskite solar cells achieve an energy conversion efficiency of 11.5% with significantly improved device parameters, which is 44% more than the control device (8%). In addition, the stability of the device is also improved by such high-quality multiple coated perovskite films. The results show that this multiple coating method is a promising choice for high strength and efficient perovskite solar cells.

Keywords: $CsPbI_3$ perovskite, X-ray diffraction (XRD) analysis, absorption spectra, current density.

Литература

[1] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H. Yip, Y. Cao, Y. Chen. Science **361**, 1094-1098 (2018).
[2] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan. Nat. Commun. **5**, 5293 (2014).
[3] J. Li, Z. Liang, Y. Wang, H. Li, J. Tong, X. Bao, Y. Xia. J. Mater. Chem. C **6**, 11015-11022 (2018).
[4] J. Li, Y. Wang, Z. Liang, N. Wang, J. Tong, C. Yang, X. Bao, Y. Xia. ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 7022-7029 (2019).
[5] E. Zakhidov, M. Imomov, V. Quvondikov, Sh. Nematov, I. Tajibaev, A. Saparbaev, I. Ismail, B. Shahid, and R. Yang. Applied Physics A **125**, No.11, 1-7 (2019).
[6] X. Bao, Q. Zhu, M. Qiu, A. Yang, Y. Wang, D. Zhu, J. Wang, R. Yang. J. Mater. Chem. A **3**, 19294-19298 (2015).
[7] Q. Dong, Y. Fang, Y. Shao, P. Mulligan, J. Qiu, L. Cao, J. Huang. Science **347**, 967-970 (2015).
[8] J. Ding, S. Du, Y. Zhao, Z. Zuo, H. Cui, X. Zhan, Y. Gu, H. Sun. J. Mater. Sci. **52**, 276-28 (2017).
[9] W. Zhang, G.E. Eperon, H.J. Snaith. Nat. Energy **1**, 16048 (2016).
[10] J. Ding, S. Du, Z. Zuo, Y. Zhao, H. Cui, X. Zhan. J. Phys. Chem. C **121**, 4917-4923 (2017).
[11] A. Kojima, K. Teshima, K. Shirai, T.J. Miyasaka. J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050-6051 (2009).
[12] Kim, Gi-Hwan, and Dong Suk Kim. Joule **5**, No.5, 1033-1035 (2021).
[13] D. Bryant, N. Aristidou, S. Pont, M. Sanchez-Molina, T. Chotchunangatchaval, S. Wheeler, J.R. Durrant, S.A. Haqu. Energy Environ. Sci. **9**, 1655-1660 (2016).
[14] J.C. Ke, A. Walton, D.J. Lewis, A. Tedstone, P. O'Brien, A.G. Thomas, W.R. Flavell. Chem. Commun. **53**, 5231-5234 (2017).
[15] E.J. Juarez-Perez, Z. Hawash, S.R. Raga, L.K. Ono, Y. Qi. Energy Environ. Sci. **9**, 3406-3410 (2016).
[16] Y. Yuan, Q. Wang, Y. Shao, H. Lu, T. Li, A. Gruverman, J. Huang. Adv. Energy Mater. **6**, 1501803 (2016).
[17] E. Mosconi, A. Amat, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, F.D. Angelis. J. Phys. Chem. C **117**, 13902-13913 (2013).
[18] E.M. Sanehira, A.R. Marshall, J.A. Christians, S.P. Harvey, P.N. Ciesielski, L.M. Wheeler, P. Schulz, L.Y. Lin, M.C. Beard, J.M. Luther. Sci. Adv. **3**, eaao4204 (2017).
[19] Y.G. Kim, T.Y. Kim, J.H. Oh, K. Soon Choi, Y.J. Kim, S.Y. Kim. Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 6257-6263 (2017).
[20] H. Choi, J. Jeong, H.-B. Kim, S. Kim, B. Walker, G.-H. Kim, J.Y. Kim. Nano Energy **7**, 80-85 (2014).
[21] M. Ahmad, G. Rehman, L. Ali, M. Shafiq, R. Iqbal, R. Ahmad, T. Khan, S. Jalali-Asadabadi, M. Maqbool, I. Ahmad. J. Alloy. Comp. **705**, 828-839 (2017).
[22] Gao, Feng, Yang Zhao, Xingwang Zhang, and Jingbi You. Advanced Energy Materials **10**, No.13 1902650 (2020).
[23] G. Eperon, G. Paterno, R. Sutton, A. Zampetti, A. Haghighirad, F. Cacialli, H. Snaith. J. Mater. Chem. **3**, 19688-19695 (2015).
[24] C.Stoumpos Constantinos and Mercouri G. Kanatzidis. Accounts of Chemical Research **48**, No.10, 2791-2802 (2015).
[25] P. Luo, W. Xia, S. Zhou, L. Sun, J. Cheng, C. Xu, Y. Lu. J. Phys. Chem. Lett. **7**, 3603-3608 (2016).
[26] D.Y. Heo, S.M. Han, N.S. Woo, Y.J. Kim, T. Kim, Z. Luo, S.Y. Kim. J. Phys. Chem. C **122**, 15903-15910 (2018).
[27] X. Ding, H. Chen, Y. Wu, S. Ma, S. Dai, S. Yang, J. Zhu. J. Mater. Chem. A **6**, 18258-18266 (2018).
[28] B. Li, Y. Zhang, L. Fu, T. Yu, S. Zhou, L. Zhang, L. Yin. Nat. Commun. **9**, 1076 (2018).
[29] S. Xiang, Z. Fu, W. Li, Y. Wei, J. Liu, H. Liu, L.n Zhu, R. Zhang, H. Chen. ACS Energy Lett. **3**, 1824-1831 (2018).
[30] Y. Wang, T. Zhang, M. Kan, Y. Zhao. J. Am. Chem. Soc. **140**, 12345-12348 (2018).
[31] P. Wang, X. Zhang, Y. Zhou, Q. Jiang, Q. Ye, Z. Chu, X. Li, X. Yang, Z. Yin, J. You. Nat. Commun. **9**, 2225 (2018).
[32] B. Zhao, S. Jin, S. Huang, N. Liu, J. Ma, D. Xue, Q. Han, J. Ding, Q. Ge, Y. Feng, J. Hu. J. Am. Chem. Soc. **140**, 11716-11725 (2018).
[33] C. Yang, J. Wang, X. Bao, J. Gao, Z. Liu, R. Yang. Electrochim. Acta **281**, 9-16 (2018).
[34] D.M. Trots, S.V. Myagkota. J. Phys. Chem. Solids **69**, 2520-2526 (2008).
[35] M. Liu, M. Johnston, H. Snaith. Nature **501**, 395-398 (2013).
[36] Z.G. Ji, S.C. Zhao, C. Wang, K. Liu. Mater. Sci. Eng. B **117**, 63-66 (2005).
[37] O.N. Yunakova, V.K. Miloslavskii, E.N. Kovalenko. Optic Spectrosc. **112**, 91-96 (2012).
[38] D. Zhang, S.W. Eaton, Y. Yu, L. Dou, P. Yang. J. Am. Chem. Soc. **137**, 9230-9233 (2015).
[39] A. Saparbaev, M. Zhang, V. Kuvondikov, L. Nurumbetova, I. Oladayo Raji, I. Tajibaev, E. Zakhidov, X. Bao, and R. Yang. Solar Energy **228**, 405-412 (2021).
[40] J. Kruger, R. Plass, C. Le, M. Piccirelli, M. Gratzel, U. Bach. Appl. Phys. Lett. **79**, 2085-2087 (2001).
[41] C. Gao, H. Dong, X. Bao, Y. Zhang, A. Saparbaev, Yu, S. Wen, R. Yang, L. Dong. J. Mater. Chem. C **6**, 8234-8241 (2018).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Атмосфера шароитида ноорганик $CsPbI_3$ перовскит асосида самарали қуёш элементларини ясаш

Э.А. Захидов[1], Ш.К. Нематов[1,2], Л.Р. Нурумбетова[1], А.Й. Тургунбоев, Б.Ғ. Хидиров[2,3], И.Р. Бойназаров[1], А.А. Сапарбаев[1,3]

[1]Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, ЎзФА, Дўрмон йўли 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ислом Каримов номидаги Тошкент Давлат Техника Университети, Университет кўчаси 2, 100174, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети, Университет кўчаси 4, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Сўнгги пайтларда ноорганик перовскит материалларига асосланган қуёш элементларига катта эътибор берилмоқда. Бироқ, перовскит материалларнинг чекланган эрувчанлиги туфайли перовскит плёнкаларининг сифати ва қалинлиги ҳали ҳам қониқарли эмас. Бу мақолада атмосфера шароитида юқори сифатли перовскит плёнкаларини ясаш учун оддий бир нечта қоплама методи тасвирланган. Перовскит плёнкаларида заряднинг ташилиш механизмини янада ошириш ва наноўлчамдаги тешиклар каби нуқсонлар йўқотиш учун икки марта спин соатинг усулини қўллаш орқали самарали тарзда бартараф этилиши мумкин. Бундан ташқари, яхшиланган плёнка қалинлиги тушаётган ёруғликнинг ютилишини яхшилайди. Натижада, планар перовскит қуёш элементларининг энергия ўзгартириш самарадорлиги (ЭЎС) сезиларли даражада яхшиланди ва ЭЎС 11.4% га этди, бу бир марта спин соатинг қоплама усули билан олинган перовскит қуёшг элементининг ЭЎС (8%) дан 43% га кўпдир. Бундан ташқари, перовскит плёнкаларининг барқарорлиги ҳам яхшиланган.

Калит сўзлар. $CsPbI_3$ перовскит, XRD анализ, ютилиш спектри, ток зичлиги.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Study of the influence of gamma-rays on the structure and topography of the polyketone surface

M.Yu. Tashmetov, N.B. Ismatov*

Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100214, Tashkent, Uzbekistan

Received 28.12.2021

* Corresponding author: e-mail: normamat@inp.uz, Phone: +998 99 848 81 04

В настоящей работе исследовано влияние гамма-излучения различной дозы на морфологию поверхности, колебания молекул и на структуру поликетона. После облучения поликетона гамма-квантами дозой 3.5×10^8 Р шероховатость поверхности сглаживается, в результате значения средней шероховатости поверхности уменьшаются от R_z=879 нм до R_z=375.4 нм, а также в инфракрасных спектрах поликетона наблюдается появление пика с волновым числом 1174 $см^{-1}$. При воздействии гамма-излучения дозой 3.5×10^8 Р наблюдается увеличение длины связи C1–C2, C2–H1 и C2–H2, что приводит к увеличению параметров элементарной ячейки поликетона орторомбической фазы (пр.гр. *Pnam*). Увеличение дозы гамма-облучения до 2×10^8 Р приводит к уменьшению содержания аморфной фазы и росту кристалличности. Облучение гамма-излучением стимулирует рост кристалличности, при этом степень кристалличности увеличивается от 45.5% до 61.7%. Дальнейшее увеличение дозы ($\geq2\times10^8$ Р) приводит к уменьшению степени кристалличности, что связано с деградацией поликетона.

Ключевые слова: гамма-лучи, область когерентного рассеяния, кристаллиты, дифракция рентгеновских лучей, поликетон, структура, шероховатость поверхности.

In this work, we investigated the effect of gamma-radiation of various doses on surface morphology, molecular vibrations, and polyketone structures. After irradiation of polyketone with gamma-quanta with a dose of 3.5×10^8 R, the surface roughness is smoothed, as a result, the average surface roughness decreases from R_z=879 nm to R_z=375.4 nm, and in the infrared spectra of the polyketone a peak with a wavenumber of 1174 cm^{-1} is observed. At exposure of gamma-radiation with a dose of 3.5×10^8 R, an increase in the length of the C1–C2, C2–H1 and C2–H2 bonds is observed, which leads to an increase in the unit cell parameters of the polyketone of the orthorhombic phase (space group *Pnam*). An increase in the dose of gamma-irradiation to 2×10^8 R leads to a decrease in the content of the amorphous phase and an increase in crystallinity. Irradiation with gamma-radiation stimulates the growth of crystallinity and the degree of crystallinity increases from 45.5% to 61.7%. A further increase in the dose ($\geq2\times10^8$ R) leads to a decrease in the degree of crystallinity, which is associated with the degradation of the polyketone.

Keywords: gamma rays, coherent scattering region, crystallites, X-ray diffraction, polyketone, structures, surface roughness.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.307

I. Introduction

Currently, one of the most pressing problems of radiation physics and chemistry of polymers is to establish the features of radiation processes occurring in polymers is exposed to various types of radiation (gamma-rays, accelerated electrons, protons, neutrons). The change in the properties of polymers under the action of radiation is due to the excitation and ionization of molecules of substances [1]. One of the

polymers are polyketones consisting of olefin and carbon monoxide units $(CH2–CH2–C=O)_n$ [2-5] and which have high wear resistance, resistance to chemical environments, differ in viscosity, impact resistance, low gas permeability, etc. [2-6]. Considering the above properties, as well as their relatively high melting point up to 260°C [6], polyketones are used in mechanical engineering, aerospace, automobile, chemical and shipbuilding industries.

As you know, the "relief" of the surface is one of the important factors for using materials in various sectors of the economy, especially in industry [7]. Therefore, the morphology of the polyketone surface was investigated in [4, 8-12] and an increase in the surface roughness of the polyketone after treatment at a temperature of 180°C for 8 days was established, which according to [10] is associated with surface oxidation.

Infrared (IR) spectra of polyketones were studied in [9, 12-23] and it was found that the absorption band with a wave number in the region of 1700 cm^{-1} corresponds to the groups of ketones. It was also established in [5] that the intensity of the vibration of the CH2 bond at 1408 cm^{-1} is less than that of the vibration of the CH2 bond at the spectrum of 1331 cm^{-1} due to the difference in the phase density of polymer chains in the polyketone. The presence of spectra with 1050 cm^{-1}, 1690 cm^{-1}, 1700 cm^{-1}, 1713 cm^{-1} corresponding to the C=O valence bonds was found [9, 12, 13, 15, 18-20].

The crystal structures of polyketones were studied by X-ray diffraction after their synthesis [4, 5, 8, 11, 13, 19, 23-26] and the existence of an orthorhombic structure with a space group (sp. gr.) *Pnam* was established [4, 5, 23, 25] and with unit cell parameters a=7.97 Å, b=4.76 Å, c=7.57 Å [23].

The influence of external factors such as temperature, humidity, radiation and polyketone pressure leads to the production of qualitatively new materials with improved properties [10, 17]. Therefore, the structure of a polyketone molecule, crystallinity, surface roughness, binding energy of atoms, and the presence of impurities largely determine its properties. It should be noted that there is no systematic study of the effect of gamma-radiation on the above properties and characteristics of polyketone in the literature, with the exception of [27], where an increase in its mechanical properties after irradiation with gamma-radiation with a dose of 20 Mrad was found, which is associated with the formation of cross-linking of polyketone.

From the above data, it follows that the effect of radiation on the surface, crystallinity, structure, and IR spectra of polyketone has been insufficiently studied. Therefore, this work is devoted to a systematic study of the effect of gamma-radiation of various doses on surface morphology, crystallinity, molecular vibrations and on polyketone structures.

II. Object and research methods

For the study, we used polyketones (Carilon) in the form of a plate with dimensions of 20×10×3 mm^3. The study of the surface morphology of the sample was carried out on a scanning probe microscope SPM 9700HT (Shimadzu). For this, a sample area with a size of 30×30 μm^2 was selected, in which two areas with a size of 10×10 μm^2 were also arbitrarily selected.

An Empyrean Series 3 X-ray diffractometer (PANalytical, Netherland) was used to determine the crystal structure of polyketone samples. The X-ray diffraction data were processed by the Rietveld method using the Fullprof program [28, 29].

Fourier transform infrared spectra were recorded on an FT-IR iS50 Nicolet spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, USA) in the wave number range 400–4000 cm^{-1}.

Irradiation of polyketone samples was carried out on a gamma setup with ^{60}Co sources (E_{av}=1.25 MeV) at a dose rate of 75 R/s, up to an exposure dose of 4×10^8 R.

III. Results and its discussion

Analyzes of the results of studying the polyketone surface showed that in the selected area of the sample with a size of 30×30 μm, the maximum value of the arithmetic mean deviation of the profile of the initial polyketone is R_a=96.2 nm, and the height of the average roughness is R_z=879 nm (Fig. 1). If two different sections of the mentioned profile are arbitrarily chosen, then the values of the average roughness height of this selected section differ (in section A R_z=927 nm, in section B R_z=819 nm) from the average roughness of a section measuring 30×30 μm, which is equal to R_z=879 nm. This is due to the process of making polyketone, i.e. inhomogeneity of roughness over the entire surface of the sample. Figure 2 shows the profile of the polyketone surface after gamma-irradiation with a dose of 3.5×10^8 R.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

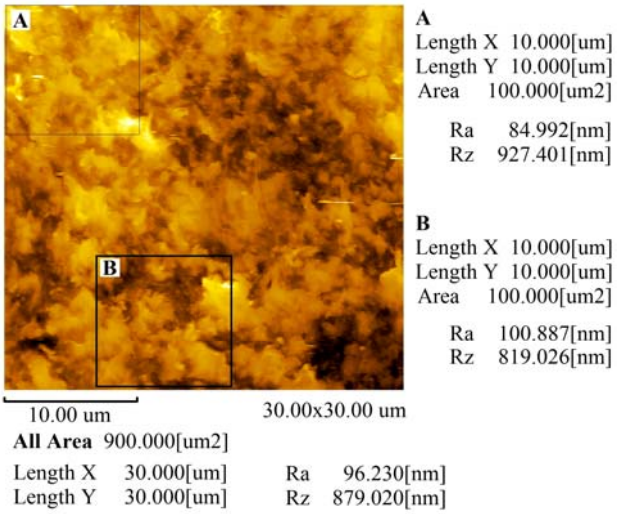


Figure 1. Microsize profile of the polyketone surface.

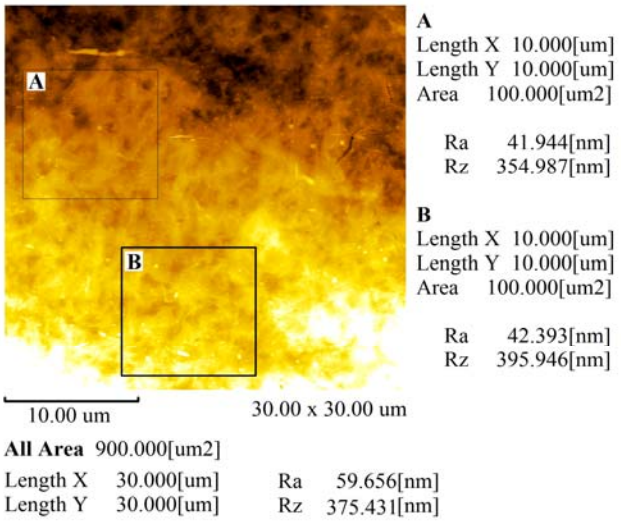


Figure 2. Microsize profile of the polyketone surface after gamma-irradiation with a dose of 3.5×10^8 R.

The study of the effect of radiation on the surface roughness of the polyketone showed that when it is exposed to gamma-radiation, the roughness is smoothed out. The measurement showed that in the selected area of the polyketone sample with a size of 30×30 μm after irradiation with gamma-quanta, the maximum value of the arithmetic mean deviation of the profile and the average roughness height decrease. Figure 2 shows that after irradiation with gamma-quanta with a dose of 3.5×10^8 R, the maximum value of the arithmetic mean deviation of the profile is R_a=59.6 nm, the height of the average roughness R_z=375.4 nm. When polyketone is exposed to gamma-radiation, the surface roughness is smoothed out, and as a result, the value of the average surface roughness decreases after irradiation with a dose of 3.5×10^8 R by 2.3 times in comparison with the initial one. This is due to the fact that when polyketone is exposed to radiation, cross-linking occurs between polyketone macromolecules [27, 30].

The obtained IR spectra of the polyketone correspond to the literature data [4, 22]. Figure 3 shows the IR spectra of the initial polyketone sample with CH_2 stretching vibrations of about 2914 cm^{-1}, 1257 cm^{-1} and C=O 1689 cm^{-1}, and CH_2 bending vibrations of about 1408 cm^{-1} and 1332 cm^{-1}. However, the spectra corresponding to CH_2 vibrations with 1408 cm^{-1}, 1055 cm^{-1}, and 805 cm^{-1} in the studied polyketone sample are shifted towards lower values, and the CH_2 stretching vibration at 1257 cm^{-1} is shifted towards higher values as compared to [22].

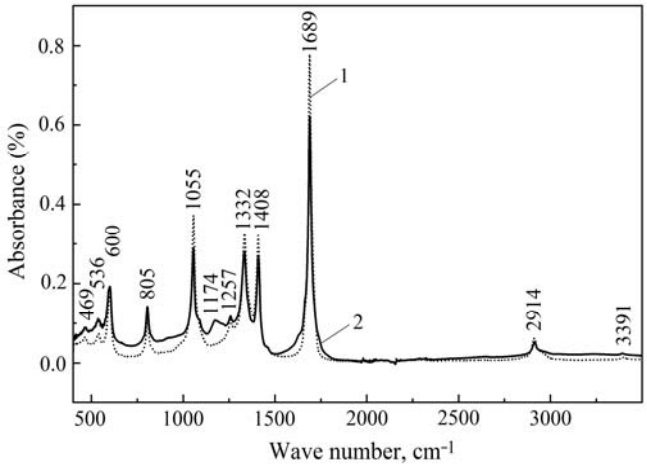


Figure 3. IR spectra of polyketone: 1 – the initial sample of polyketone, 2 – after irradiation with gamma-quanta at a dose of 4×10^8 R.

After irradiation with gamma-quanta with a dose of 4×10^8 R, noticeable changes are observed in the IR spectra of the polyketone. Decreased IR spectra peaks are 1689 cm^{-1}, 1408 cm^{-1}, 1332 cm^{-1} and 1055 cm^{-1}, which may be due to the breaking of molecular bonds. The appearance in IR spectrum the peak with a wave number of 1174 cm^{-1} has been established, which is most likely associated with vibrations of the C-C bond. It should be noted that the appearance of new peaks in the IR spectra at 1378 cm^{-1} and 1180 cm^{-1} was found in [14], which are associated with the cross-linking of the polyketone.

The X-ray diffraction data of the initial polyketone sample were processed assuming the presence of an orthorhombic phase. The processing results

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

showed that the polyketone sample has an orthorhombic structure (sp. gr. *Pnam*) with a=8.074 Å, b=4.707 Å, c=7.577 Å and α=β=γ=90° (χ^2=1.37, R_B=1.7) (Fig. 4).

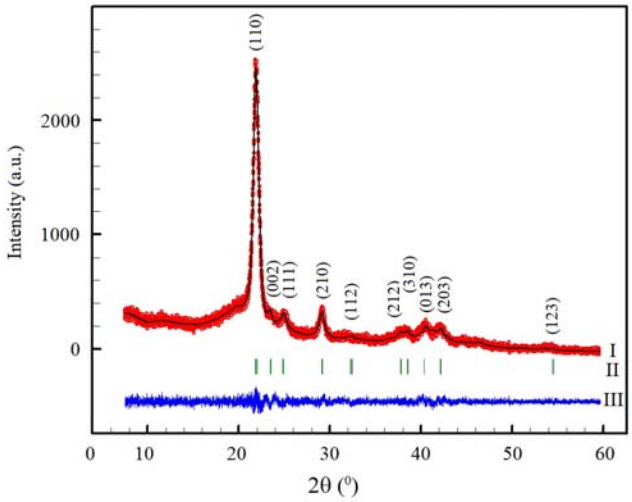


Figure 4. X-ray diffraction pattern of polyketone with orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*). I – comparison of the observed sample with the fitted sample, II – Bragg peaks, III – the difference between the observed sample and the fitted sample.

Table 1. Atomic coordinates of the initial polyketone sample in the orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*).

№	Atoms	Atomic coordinates			Thermal factor
		x/a	*y/b*	*z/c*	
1	O	–0.121	–0.256	0.250	0.97
2	C1	–0.026	–0.057	0.250	0.85
3	C2	0.041	0.082	0.084	0.93
4	H1	0.168	0.088	0.117	0.90
5	H2	0.004	0.266	0.066	0.65

Table 1 shows the coordinates of polyketone atoms in the orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*). The obtained values of the coordinates of the polyketone atoms do not differ greatly in comparison with the data [23]. The structure of the polyketone was investigated after irradiation up to an exposure dose of 3.5×10^8 R, and X-ray diffraction patterns were calculated to determine the structure of the sample (Table 2).

Comparison of Tables 2 and 1 indicates that the coordinates of polyketone atoms after irradiation with gamma-quanta with a dose of 3.5×10^8 R (orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*)) do not change significantly.

Table 2. Coordinates of polyketone atoms after irradiation with gamma-quanta at a dose of 3.5×10^8 R (orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*)).

№	Atoms	Atomic coordinates			Thermal factor
		x/a	*y/b*	*z/c*	
1	O	–0.122	–0.255	0.250	0.98
2	C1	–0.026	–0.060	0.250	0.91
3	C2	0.042	0.079	0.083	0.83
4	H1	0.173	0.088	0.118	0.86
5	H2	0.008	0.282	0.014	0.67

The unit cell parameters of the orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*) of polyketone before and after irradiation with gamma-rays are given in Table 3.

Table 3. Unit cell parameters of polyketone before and after irradiation with gamma rays.

Lattice parameters	Initial sample	10^8 R	3.5×10^8 R
a, Å	8.074	8.081	8.099
b, Å	4.707	4.707	4.697
c, Å	7.577	7.594	7.612
χ^2	1.37	1.28	1.24
R_B	1.70	1.94	1.57

χ^2 – statistical indicator, R_B – Bragg R-factor.

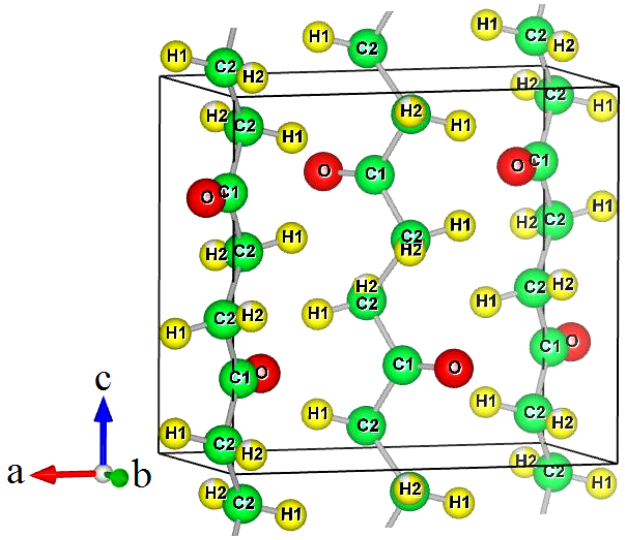


Figure 5. Unit cell of polyketone (orthorhombic phase (sp. gr. *Pnam*)).

Figure 5 shows the unit cell of a polyketone with an orthorhombic structure (sp. gr. *Pnam*).

Based on calculations, the bond lengths C1–C2, C2–H1, C2–H2, and C1–O in the initial polyketone sample were determined, which are 1.518 Å, 1.053 Å,

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

0.927 Å, and 1.210 Å, respectively. And in a sample of polyketone irradiated with gamma-quanta with a dose of 3.5×10^8 R, these are 1.534 Å, 1.096 Å, 1.123 Å, and 1.203 Å, respectively, i.e. the C1–O bond length decreased, while the C1–C2, C2–H1 and C2–H2 bonds increased after irradiation. An increase in the C1–C2, C2–H1, and C2–H2 bond lengths indicates that after irradiation with gamma-quanta, the unit cell parameters (*a* and *c*) of the polyketone increased.

Based on the (110) reflection, calculations were performed to determine the crystallite sizes using the Scherrer formula [31]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_S \cos\theta}, \qquad (1)$$

where *K* is the correction factor to take into account the grain shape (*K*~0.9), λ is the radiation wavelength (for example, 0.15406 nm), θ is the Bragg angle for the diffraction peak, β_S is the observed width at half maximum of the peak (in radians).

The performed calculations showed that the crystallite size in the initial polyketone sample is $D_{(110)}$=12.03 nm, and after irradiation with a dose of 10^7 R $D_{(110)}$=11.76 nm and a dose of 10^8 R $D_{(110)}$=11.06 nm, and after irradiation with a dose of 3.5×10^8 R $D_{(110)}$=10.90 nm. It can be seen that the size of polyketone crystallites decreases with increasing dose.

To determine the numerical value of the degree of crystallinity before and after irradiation of the polyketone, the areas of the amorphous (A_a) and crystalline (A_K) components of the samples were calculated, as in [32–35]. The peaks were separated using the Gaussian function (Fig. 6) and under the assumption of the existence of three peaks in the angle range $2\theta_B$=14°–28° and the degree of crystallinity was determined as [32, 33]:

$$X_K = \frac{A_K}{(A_K + A_a)} \cdot 100\%. \qquad (2)$$

Taking into account the nature of the distribution of the amorphous component, in the calculations the sum of the areas of the (110) and (111) reflections was taken into account as the A_K.

According to the calculation, the degree of crystallinity of the initial polyketone sample is 45.5%, which is close to the degree of crystallinity (30–40%) of the carilona terpolymer [26], but lower than the

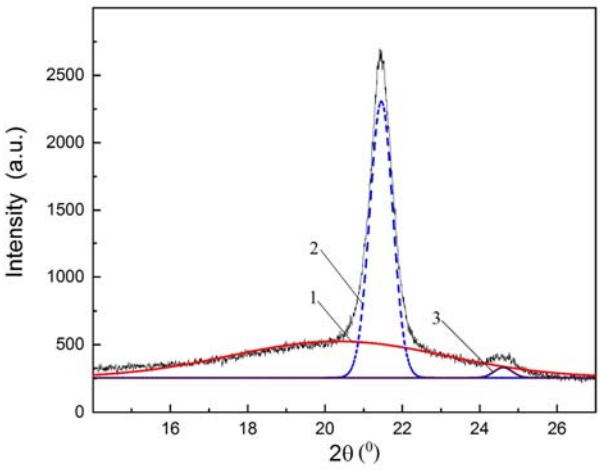


Figure 6. Separation of the peaks of the amorphous and crystalline phases: 1 – amorphous phase, 2 – crystalline phase, 3 – crystalline phase.

degree of crystallinity of the thermoplastic material polyoxymethylene [24], which depending on temperature has a degree of crystallinity of 48–62%.

Figure 7 shows the dependence of the degree of crystallinity of a polyketone on the exposure dose of radiation. Figure 7 shows that with increasing dose the degree of crystallinity increases linearly to a dose of 2×10^8 R. This indicates that irradiation with gamma-radiation stimulates the growth of crystallinity, which is most likely due to radiation cross linking [36].

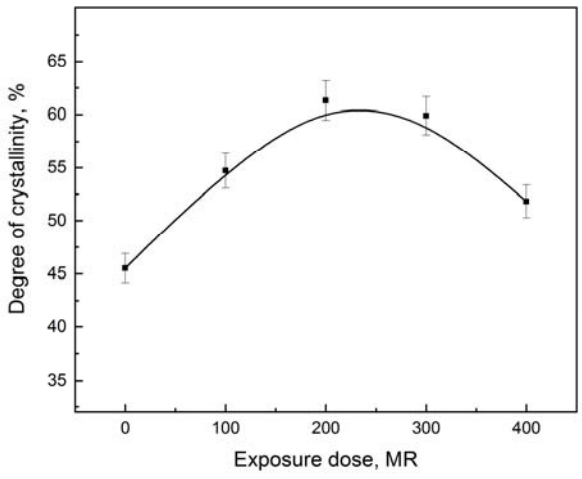


Figure 7. Dependence of the degree of crystallinity of the polyketone on the dose of gamma-irradiation.

The dependence of the degree of crystallinity of the polyketone on the dose of gamma-irradiation can be described by the following expression:

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

$$K = 34.7 + 27\exp(-\frac{(D-227.4)^2}{56500}), \quad (3)$$

where K is the degree of crystallinity,%; D – exposure dose, MR.

A further increase in the dose ($\geq 2\times10^8$ R) leads to a decrease in the degree of crystallinity, which is associated with the degradation of the polyketone macromolecule under radiation exposure.

IV. Conclusion

Thus, after irradiation of polyketone with gamma-quanta with a dose of 3.5×10^8 R, the surface roughness is smoothed out, as a result, the value of the average surface roughness decreases from R_z = 879 nm to R_z = 375.4 nm.

It was found that after irradiation with gamma-quanta with a dose of 4×10^8 R in the IR spectra of polyketone appear the peak with a wave number of 1174 cm^{-1}, which is associated with its cross-linking.

It has been determined that after irradiation of polyketone with gamma-rays with a dose of 3.5×10^8 R, the C1–C2, C2–H1, and C2–H2 bond lengths increase, while the C1–O bond length decreases, which contributes to an increase in the *a* and *c* parameters and decrease in the *b* parameter of the orthorhombic elementary cells (sp. gr. *Pnam*).

It has been determined that when polyketone crystallite is exposed to gamma-quanta with a dose of 3.5×10^8 R, the sizes of it linearly decrease from 12.03 nm to 10.90 nm.

It has been established that an increase in exposure doses of gamma irradiation to 2×10^8 R leads to a decrease in the content of the amorphous phase and an increase in crystallinity. Irradiation with gamma radiation stimulates the growth of crystallinity and the degree of crystallinity increases from 45.5% to 61.7%. A further increase in the dose ($\geq 2\times10^8$ R) leads to decrease in the degree of crystallinity, which is associated with the degradation of the polyketone macromolecule.

Acknowledgements. The study was carried out within the framework of the research program of the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan for 2020-2024, on the topic "Radiation-stimulated processes during nuclear transmutation of doped monocrystalline silicon" in the Laboratory of radiation physics and technology of solid-state electronics.

References

[1] V.V. Borovkov, B.A. Briskman, A.S. Dubrovina, G.S. Jdanov, L.I. Iskakov, V.P. Kiryuxin, E.R. Klinshpont, D.D. Lebedev, V.K. Matveev, V.K. Milinchuk, A.P. Podsoblyaem, V.P. Sichkar, V.F. Stepanov, S.I. Suminov, Ye.N. Tabalin, V.I. Tupikov, Yu.Ya. Shavarin. Radiatsionnaya stoykostь organicheskix materialov. Spravochnik (Energoatomizdat, Moskva, 1986).

[2] S. Cho, J.S. Lee, H. Jang, S. Park, J.H. An, J. Jang. Polymers **13**, 919 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13060919.

[3] G.P. Belov, E.V. Novikova. Russ. Chem. Rev. **73**, No.3, 267 (2004).

[4] E.A. Klop, B.J. Lommerts, J. Veurink, J. Aerts, R.R. Van Puijenbroek. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **33**, 315 (1995).

[5] O. Ohsawa, K.H. Lee, B.S. Kim, S. Lee, I.S. Kim. Polymer **51**, 2007 (2010).

[6] J.M. Lagaron, A.K. Powell, N.S. Davidson. Macromolecules **33**, 1030 (2000).

[7] M. Stamm. Polymer Surfaces and Interfaces (Springer, London, 2008). DOI: 10.1007/978-3-540-73865-7

[8] T. Morita, R. Taniguchi, J. Kato. Journal of Applied Polymer Science **94**, 446 (2004).

[9] E. Alejandro, A. Hermosilla, M. Carlotti, F. Picchioni, V. Mattoli, A. Pucci. Polymers **12**, 923 (2020).

[10] H.K. Lee, D.S. Kim, J.S. Won, D.Y. Jin, H.J. Lee, S.G. Lee. Advances in Materials Science and Engineering **2016**, 1 (2016). http://dx.doi.org/10.1155/2016/4159072

[11] S.A. Nayef, K. Aly. International Journal of Polymeric Materials **59**, 1 (2010).

[12] N. Migliore, L.M. Polgar, R.A. Hermosilla, F. Picchioni, P. Raffa, I.A. Pucci. Polymers **10**, No. 618, 1 (2018). doi:10.3390/polym10060618

[13] S.S. Soomro, D. Cozzula, W. Leitner, H. Vogt, T.E. Müller. Polymer Chemistry No.1-3, 1 (2014).

[14] G.M.R. Lima, F. Orozco, F. Picchioni, I.M. Villoslada, A. Pucci, R.K. Bose, R.A. Hermosilla. Polymers **11**, No.1885 1(2019). doi:10.3390/polym11111885

[15] H.A. Miller, S. Moneti, F. Vizza, E. Passaglia, C. Bianchini, S. Bronco, S. Ceriegi, R. Sulcis, M. Frediani, F. Ciardelli, G. Costa. e-Polymers **6**, Issue 1, (2006). doi:10.1515/epoly.2006.6.1.29

[16] I.S. Kim, C.W. Hwang, Y.J. Kim, A. Canlier, K.S. Jeong, T.S. Hwan. Macromolecular Research **25**, No.11, 1063 (2017).

[17] W.S. Bae, S. Lee, B.C. Kim. Polymer Degradation and Stability **105**, 160 (2014).

[18] N. Haуki, N. Desilles, F. Burel. Polymer Chemistry **2**, No.10, 2350 (2011). doi: 10.1039/c1py00199j

[19] K.I. Aly, A.A. Khalaf, I.A. Alkskas. European Polymer Journal **39**, 1273 (2003).

[20] P.A. Figaroa, H. Miedema, G.J. Euverink, F. Picchioni. Pure Appl. Chem. **89**, No.1, 51 (2017).

[21] O.N. Golodkov, G.P. Belov. Method of obtaining polyoxime. Patent RU 2571227 C1, Russian Federation, publ. 10.07.2014.

[22] S.Y. Hwang, J.J. Kim, E.J. Park, T.S. Hwang. Macromolecular Research **28**, No.5, 465 (2020).

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

[23] Y. Chataki, T. Takizawa. Journal of Polymer Science **55**, 811 (1961).
[24] H.S. Cho, J.S. Chung, J. Shim, J. Kim, W.J. Choi, J.C. Lee. Macromolecular Research **20**, No. 7, 732 (2012).
[25] Y. Koide, A.R. Barron. Macromolecules **29**, No. 4, (1996).
[26] A.J. Waddon, N.R. Karttunen A.J. Lesser. Macromolecules **32**, 423 (1999).
[27] C.E. Ash, N. Mysore. Curing polyketones with high-energy radiation. US5705539A, USA, Patent publ. 01. 06.1998.
[28] M.G. Krzhizhanovskaya, V.A. Firsova, R.S. Bubnov. Application of the Rietveld Method for Solving Problems of Powder Diffractometry. Uchebnoe posobie. (Sankt Petersburg University, Sankt Petersburg, 2016).
[29] G. Will. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data (Springer, Berlin, 2006).
[30] M.Yu. Tashmetov, N.B. Ismatov. Radiatsionnie Texnologii na Osnove Uskoriteley Elektronov. Monografiya (Innovatsion Rivojlanish,Tashkent, 2020).
[31] A.S. Vorokh. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics **9**, No.3, 364 (2018).
[32] W. Shujun, Y. Jinglin, G. Wenyuan. Am. J. Biochem. & Biotechnol. **1**, No.4, 199 (2005).
[33] Sh.B. Aziz, A.S. Marf, E.M.A. Dannoun, M.A. Brza, R.M. Abdullah. Polymers **12**, 2184 (2020). doi:10.3390/polym12102184
[34] M. Abareshi, S.M. Zebarjad and E.K. Goharshadi. Journal of Composite Materials **43**, 2821 (2009). doi: 10.1177/0021998309345307
[35] D.S. Deshpande, R. Bajpai, A.K. Bajpai. International Journal of Chemical Research **3**, Issue 3, 74 (2011).
[36] T. Seguchi, T. Yagi, S. Ishikawa, Y. Sano. Radiation Physics and Chemistry **63**, 35 (2002).

Поликетон структурасига ва юза топографиясига гамма нурлари таъсирининг тадқиқоти

М.Ю. Ташметов, Н.Б. Исматов

Ўзбекистон республикаси Фанлар академияси Ядро физикаси институти, Мирзо Улугбек тумани, Улугбек шахарчаси, Хуросан 1, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу тадқиқот ишида поликетон юза морфологиясига, молекулалар тебранишига ва структурасига гамма нурларининг турли дозаларидаги таъсири тадқиқ этилган. Поликетонни гамма квантлари билан 3.5×10^8 Р дозагача нурлантирилгандан кейин унинг ғадир-будурлиги (дағаллиги) силлиқланиши натижасида юзанинг ўртача ғадир-будурлик қиймати R_z=879 нм дан R_z=375.4 нм гача камайди, шу билан бирга поликетоннинг инфрақизил спектрларида тўлқин сони 1174 $см^{-1}$ га тенг бўлган янги чўққи (пик) пайдо бўлди. Гамма нурларининг 3.5×10^8 Р дозадаги таъсирида C1–C2, C2–H1 ва C2–H2 боғлар узунлигининг ортиши кузатилди, бу эса орторомбик фаза (фазовий гуруруҳи *Pnam*) элементар катак параметрлари қийматининг ошишига олиб келди. Гамма нурлари билан нурлантириш дозасининг 2×10^8 Р гача ошиши аморф фазанинг камайишига ва кристалликнинг ортишига олиб келди. Гамма нурлари билан нурлантириш кристалликнинг ўсишини рағбатлантиради ва бунда кристаллик даражаси 45.5% дан 61.7% гача ортади. Нурлантириш дозасининг кейинги ортиши ($\geq2\times10^8$ Р) билан поликетон деградацияси туфайли унинг кристаллик даражаси камая бошлайди.

Калит сўзлар: гамма нурлари, когерент сочилиш соҳаси, кристаллитлар, рентген нурлар дифракцияси, поликетон, структура, юза ғадир-будурлиги.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Determination of radio-chemical purity and specific activity of radionuclide lutetium-177 chloride without carrier

L.O. Khajiev[*2], I.I. Sadikov[1], A.M. Abdukayumov[2], Z.O. Usarov[2]

[1]Institute of Nuclear Physics AS RUz, Mirzo Ulugbek district, Ulugbek township, Khorasan 1, 100214, Tashkent, Uzbekistan
[2]State Enterprise «Radiopreparat» of Institute of Nuclear Physics AS RUz, Tashkent, Uzbekistan

Received 27.12.2021, revised 28.03.2022.

*Corresponding author: e-mail hajiyev.lazizbek@mail.ru

В настоящей работе рассмотрены методы определения радиохимической чистоты и удельной активности радионуклида лютеция-177 в форме хлорида. Указанные показатели определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) и бумажной хроматографии. В качестве подвижной фазы в ТСХ использовали раствор цитрата натрия концентрацией 0.1 моль/л, а в бумажной хроматографии 10% раствор ацетата аммония и метанола в соотношении фаз 1:1 и NH_4OH:CH_3OH:H_2O в соотношении фаз 0.4:2:4.

Ключевые слова: радионуклид лютеций-177, радиохимическая чистота, удельная активность, тонкослойная хроматография, бумажная хроматография, цитрат натрия, гидроксид аммония, метанол, аммония ацетат, DTPA, Whatman 3MM, Ludlum-2200, силикагель.

In this work, methods for determining the radiochemical purity and specific activity of the radionuclide lutetium-177 in the form of chloride are considered. These indicators were determined by thin layer and paper chromatography. As a mobile phase in TLC, a solution of sodium citrate with a concentration of 0.1 mol/l was used, and in paper chromatography a 10% solution of ammonium acetate and methanol in a phase ratio of 1:1; and NH_4OH:CH_3OH:H_2O in a phase ratio of 0.4:2:4.

Keywords: radionuclide lutetium-177, radiochemical purity, specific activity, thin layer chromatography, paper chromatography, sodium citrate, ammonium hydroxide, methanol, ammonium acetate, DTPA, Whatman 3MM, Ludlum-2200, silica gel.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.309

I. Introduction

At present, radionuclides with optimal nuclear-physical properties are widely used in nuclear medicine for the treatment of oncologic diseases, especially cancer.

Among the most promising β-emitting radionuclides for cancer therapy, ^{177}Lu can be distinguished, which has a convenient half-life ($T_{1/2}$ = 6.71 days), an acceptable β-particle energy (E_{max} = 0.497 MeV), and soft concomitant γ-radiation (E_γ = 113 keV, 6.4%; 208 keV, 11%). The decay product of ^{177}Lu is the stable isotope ^{177}Hf.

Radiopharmaceuticals (RP) based on ^{177}Lu are highly effective therapeutic agents in the treatment of liver, prostate and skin cancer, as well as other diseases, including rheumatic arthritis and hemophilia.

Relatively short path length of ^{177}Lu β-particles in biological tissues (<2 mm) with localization of a significant number of radionuclide atoms in the immediate vicinity of the tumor cell provides selective destruction of the tumor with minimal damage to the surrounding tissues. Since ^{177}Lu simultaneously emits β-particles and γ-quanta, it is ideal for the therapy of malignant neoplasm and at the same time makes it

possible to visualize the course of the therapeutic effect [1].

Recently, the radionuclide ^{177}Lu is considered one of the most promising for radionuclide therapy using labeled antibodies and peptides (targeted delivery of drugs to affected organs and tissues) [2].

^{177}Lu has optimal characteristics for use in nuclear medicine: a convenient half-life, acceptable energy of β-particles, which makes it possible to destroy small tumors and metastases 1–3 mm in size without affecting healthy tissues; soft accompanying γ-radiation with sufficient energy for imaging. The relatively long half-life of ^{177}Lu is convenient for targeted drug delivery for slow targeting antibodies. In addition, ^{177}Lu has chemical characteristics suitable for protein labeling with functional chelating agents such as diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) or 2,2′,2″,2‴-(1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayl) tetraacetic acid (DOTA) [3].

Over the past few years, the ^{177}Lu radionuclide has attracted considerable attention and has shown great promise in scientific, commercial and clinical circles for use in various therapeutic procedures [4, 5].

In a relatively short period of time, ^{177}Lu not only strengthened its potential, but also firmly established itself in the field of targeted radionuclide therapy (TRT), and ^{177}Lu has practically penetrated into all areas of radionuclide therapy in vivo and, possibly, is ready to become a key therapeutic radionuclide for TRT [6].

Bone metastases often occur with the progression of various tumors, such as prostate, breast, and lung cancers. They often cause progressive pain [7] and occur in many patients with solid malignancies [8]. Approximately 50% of patients with breast carcinoma and 80% of patients with prostate cancer develop metastatic bone disease, and nearly half of them experience bone pain [9]. Despite ongoing treatment in these patients, a systemic bone-dependent radiopharmaceutical for the treatment of advanced bone metastases has potential advantages [10]. Among the radioactive lanthanides used in nuclear medicine, ^{177}Lu is an interesting candidate for therapeutic protocols. ^{177}Lu radiopharmaceuticals have been developed and used in various procedures such as somatostatin receptor radiation therapy [11], radio-immunotherapy [12], bone palliative therapy [13], and radio synovectomy [14, 15].

In the last decade, the ^{177}Lu radionuclide is considered one of the most promising for radionuclide therapy (RNT) using labeled antibodies and peptides [16]. Antibodies radio-labeled with ^{177}Lu are attractive therapeutic agents due to their beta energy and half-life of the radionuclide, this complex is well suited to in vivo pharmacokinetics.

To date, there have been several clinical trials and preclinical studies of ^{177}Lu-detectable monoclonal antibodies, including ^{177}Lu-J591 [17, 18] for the treatment of prostate cancer and ^{177}Lu 81C6 and L8A4 [19, 20] for brain cancer.

Radiofrequency ^{177}Lu labeling on an antibody molecule is an alternative method of direct radiofrequency ablation that has been successfully used in the production of radiofrequency antibodies for imaging and therapy. DOTA anikores are most often used for radioactive labeling and form stable complexes of ^{177}Lu-DOTA with ^{177}Lu [20]. Many DOTA antibodies labeled with alpha and beta releasing radionuclides are used as agents for cancer treatment [21, 22].

^{177}Lu labeled with J591, a humanized monoclonal antibody targeting the extracellular portion of prostate-specific membrane antigen (PSMA), has been used for targeted therapy in hormone resistant and chemoresistant prostate cancer [17].

This article presents preliminary experimental results for the determination of radiochemical purity (RCP) and radiochemical inclusion, i.e. formation of a complex of the radionuclide $^{177}LuCI_3$, without a carrier, with a complexone diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in various stoichiometric ratios, by thin layer chromatography (TLC).

II. Experimental part

II.1. Determination of radiochemical purity and radiochemical impurities

RCP is one of the main indicators of the quality of RP, which determines the pharmaco-dynamics of the drug in the clinic, the reliability of the information received and, as a rule, the diagnostic or therapeutic efficacy.

Ideally, any RP should not contain other labeled compounds in addition to the main one, but in most practical cases, the drug will contain radiochemical impurities, the amount of which is detected when determining the radiochemical purity of the target drug.

In practice, a drug is considered radiochemical pure if it has activity of 97–98% due to the basic substance. In principle, any analytical separation methods can be used to determine the radiochemical purity, for example, paper chromatography, thin layer chromatography, electrophoresis and others [23].

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

The reagents: sodium citrate, hydrochloric acid, NH_4OH, methanol, ammonium acetate used in the experiments were of chemically pure grade. Methanol solvent and DTPA bifunctional chelating agent were purchased from Sigma Aldrich (USA) with the highest available purity and were used without further purification unless otherwise indicated.

To carry out thin layer chromatography of the studied samples, a TLC plate with a thin layer of silica gel (Art. 5553, Merck) was used, and Whatman 3MM chromatographic paper (Sigma Aldrich) was used for paper chromatography, and a chamber with a flat plate was used as a chamber for thin layer chromatography and paper chromatography, bottom and ground cover allowing the use of plates of standard sizes 100×100, 150×150 and 200×200 mm.

The complexation of the radionuclide $^{177}LuCI_3$ with DTPA in various stoichiometric ratios was carried out in a polyethylene test tube from Eppendorf.

To determine the distribution of $^{177}Lu^{3+}$, ^{177}Lu ions or ^{177}Lu colloid and ^{177}Lu:DTPA complex on a thin-layer plate and chromatographic strip, a single-channel γ-radiometric device Ludlum-2200 with a 243 (NaI) well scintillation detector was used. The scintillator used in the complex, which makes it possible to increase the measurement geometry up to 4p.

Chromatography process. The TLC method is the most effective than others due to its low cost, availability, acceptable experimental speed, and wider separation capabilities. In this regard, the radiochemical purity and radiochemical impurities of lutetium-177 chloride ($^{177}LuCI_3$) were determined by TLC.

The study of the paper chromatography method is carried out on Whatman 3MM chromatographic paper 1.5×10 cm long. For these studies, 5 µl of the test solution is applied at a distance of 1.5 cm from the lower end of the paper strips, which are developed in 10% ammonium acetate in methanol (30:70 vol./vol.). The strips are then dried and cut into 1 cm segments. The radioactivity associated with each segment is measured in a NaI(Tl) well type detector. While the colloidal forms or other ionic forms of ^{177}Lu (such as $^{177}LuCl_4$) remains at the start, Rf = 0.05, and the free $^{177}Lu^{3+}$ ions migrate to the finish, the Rf value is Rf = 0.9–1 [24]. The Rf value (deceleration factor) was calculated using the following formula Rf = A/B, where A – distance (cm) from the start line to the position of the peak of radioactivity, B – distance (cm) from start line to solvent front

As a mobile phase in TLC, a solution of sodium citrate with a concentration of 0.1 mol/l and pH = 5.1–5.2 was used, and in paper chromatography a 10% solution of ammonium acetate and 100% methanol in a phase ratio of 1:1; and 25%NH_4OH:100% CH_3OH:H_2O in a phase ratio of 0.4: 2: 4.

The tested initial preparation of lutetium chloride-177, without carrier in 0.04 M HCI solution, was diluted to a volumetric activity of 20–50 mCi/ml with 0.04 M hydrochloric acid solution.

A plate with a thin layer of silica gel and strips for BC were prepared as follows: 3 strips of 15×140 mm were cut, a sample of the drug solution with a volume of 1.0–1.5 µl was applied to the start line (15 mm from the edge of the strip), this was 1.48–2.22 MBq. The spots of the preparation on the plate and the strips of BC were dried in air. Then the plates were transferred to the TLC chamber and one end of it with the starting line was immersed in the solvent (mobile phase) in a vertical position. Under the influence of capillary forces the solvent moves up the plate dragging various components of the substance along with it. The various components of the substance lend themselves to ascent in different ways, so they are separated, that is, chromatography by the bottom-up method. When the front of the mobile phase reached a level of 120–130 mm from the starting line (60 minutes), the plates were removed and dried under a fume hood. In planar thin layer chromatography, the components of a substance differ in their relative position on the strip after chromatography (Fig. 1).

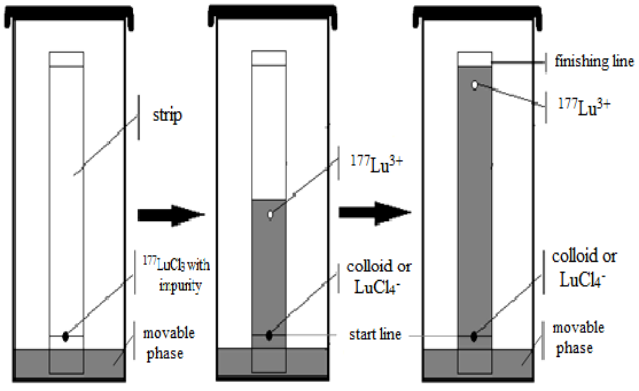


Figure 1. Diagram of the radiochemical purity (RCP) analysis process by thin layer chromatography.

The plates were dried at room temperature, pasted over from both sides with a polyethylene film with a sticky layer.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

The first and last centimeter of the plates and strips were discarded and, starting from the side of the starting line, they were marked into 10 mm segments, numbered and cut off. It turns out 12 segments for measurements (for each plate).

Before measurements, the background was measured 3 times, the result was averaged. Then, the number of pulses in each successive segment of the chromatogram was measured in a γ-radiometric device. The measurement time for each segment is 10 sec.

The results of chromatogram calculations based on the ratio of the peak areas corresponding to the main and impurity chemical forms of lutetium were calculated radiochemical purity by the formula:

$$\mathrm{RCP} = \frac{\Sigma_{\mathrm{peak}}}{\Sigma_{\mathrm{total}}} \times 100\%,$$

where Σ_{peak} – the sum of pulses in the $^{177}Lu^{3+}$ peak; Σ_{total} – the total amount of impulses minus the background; RCP – radiochemical purity.

II.2. Determination of the inclusion of the substance lutetium chloride ^{177}Lu with the complexing agent diethylenetriaminepentaacetate by thin layer chromatography

In a polyethylene test tube from Eppendorf containing 100 μl of a $CaNa_3DTPA$ solution with a content of 5×10^{-10} mol, respectively, 370 MBq of the preparation of lutetium chloride ^{177}Lu is added. The ratio between ^{177}Lu:$CaNa_3DTPA$ was 1:1. The mixture is thoroughly mixed and placed in a thermostat. Maintain in a thermostat for 30 minutes at a temperature of 37°C.

Afterwards, on a plate with a thin layer of silica gel (Art. 5553, Merck), 15×140 mm, departing from one of the edges by 15 mm (starting line), the prepared mixtures were applied in such an amount that it was possible to statistically reliably register on a radiometric installation, at least 0.5% of the applied activity. It was experimentally revealed that the application of 1 μl (3.5 MBq) of the solution is optimal. The spots of the preparation were dried in air and chromatographed by the ascending method for 60 minutes, using as a mobile phase a 0.1 M sodium citrate solution prepared by dissolving 2.58 g of sodium citrate in 100 ml of bidistilled water, pH is 5.1–5.2.

After the front of the mobile phase reached the finish line, they were taken out of the chamber, dried at room temperature, and pasted on both sides with plastic wrap with a sticky layer.

The first and last centimeter of the plate was discarded. Then they marked, starting from the side of the starting line, into segments of 1 cm, numbered and cut into pieces. 12 sections are received for measurements.

For the developed chromatogram, the distribution of ^{177}Lu:DTPA activity along its length was determined on a Ludlum-2200 γ-radiometric device. Before measurements, the background was measured 3 times and averaged. Then, each successive chromatogram segment was cut off and placed for activity measurement in a γ-radiometric device. The measurement time for each segment is 10 sec.

The ratio of the areas of the peaks corresponding to the main complex ^{177}Lu:DTPA and impurity $^{177}Lu^{3+}$ ionic forms was used to calculate the percentage of inclusion of ^{177}Lu with DTPA. The percentage of inclusion of ^{177}Lu with DTPA was calculated and the specific activity is calculated by the formula:

$$\mathrm{SA}_{^{177}\mathrm{Lu}} = \frac{110 \times C_{^{177}\mathrm{Lu:DTPA}}}{C_0},$$

where SA – specific activity of the drug; 110 – theoretical maximum specific activity of the preparation, Ci/ mg; $C_{^{177}\mathrm{Lu:DTPA}}$ – the number of counting pulses of the chromatogram section containing ^{177}Lu:DTPA; C_0 – the number of counting pulses of the entire chromatogram.

Determination of the specific activity of the $^{177}LuCl_3$ preparation with ^{177}Lu without a carrier in 0.04 M HCl solution is based on the ability to form a complex of the $^{177}Lu^{3+}$ ion with the diethylenetriaminepentaacetate complexing agent in a stoichiometric ratio, considering the radiometric measurement results of ^{177}Lu.

The influence of various factors on the yield of ^{177}Lu-DTPA inclusion, including ligand concentration and temperature, was also studied, and the corresponding results are shown in Table 3.

III. Results and its discussion

III.1. According to the radiopharmaceutical preparation (RFP) requirements, the radiochemical purity of the lutetium-177 radionuclide (in the basic form $^{177}Lu^{3+}$ ions) must be at least 98%.

Averaged for three plates, the results of measurements of the preparation of lutetium-177 chloride without a carrier are shown in Table 1.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Table 1. Results of measurements of the radiochromatogram.

Segment №	Number of impulses in 10 sec	Segment №	Number of impulses in 10 sec
1	2578	7	248
2	433	8	295
3	301	9	524
4	286	10	12320
5	317	11	659911
6	299	12	369854

Measurement conditions: The length of each segment of the electrophotogram is 1 cm; background is 200 pulses.

The histogram of the distribution of the activity of lutetium-177 obtained from the data in Tabl. 1 is shown in Fig. 2.

The histogram shows zones of different chemical forms: $^{177}Lu^{3+}$ ions and colloid or $^{177}LuCl_4^-$. As can be seen from the histogram, in the indicated chromatography mode the Rf of $^{177}Lu^{3+}$ ions is (0.9–1.0). Possible other radiochemical impurities (colloid or $^{177}LuCl_4^-$) remain at the site of drug application with Rf = 0, which indicates the reliability of the results obtained.

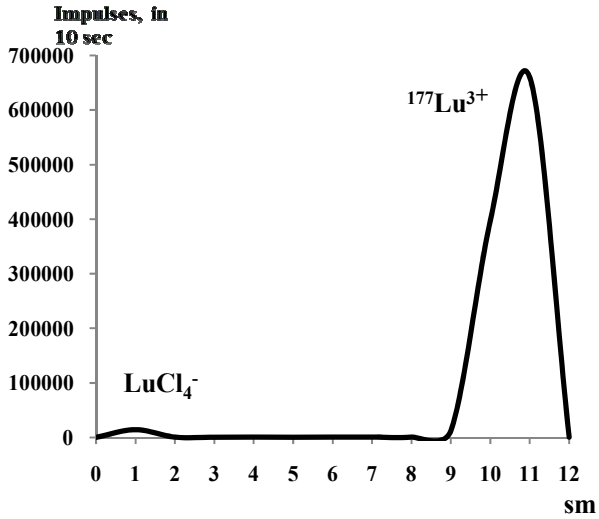
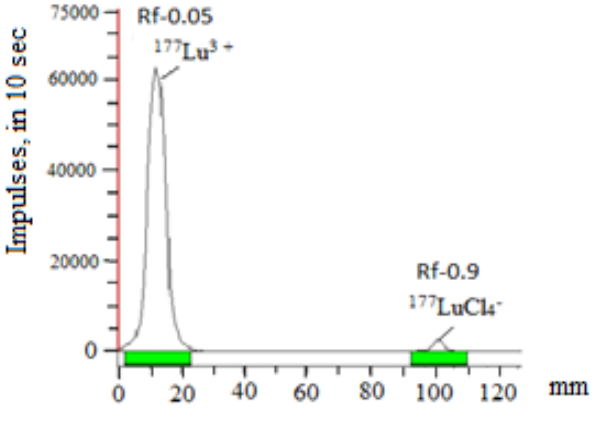


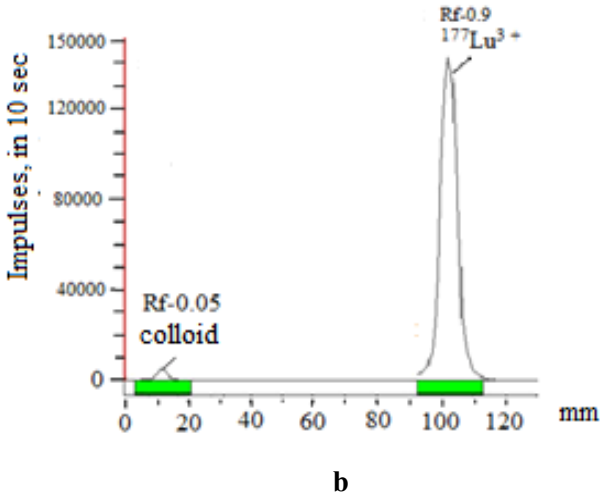
Figure 2. Histogram of the distribution of the activity of lutetium-177 components along the length of the radiochromatogram.

Radiochemical purity was calculated using the formula:

$$RCP = \frac{\Sigma_{peak}\,1041809}{\Sigma_{total}\,1044966} \times 100\% = 99.7\%$$



a



b

Figure 3. (a) PC chromatograms for $^{177}LuCl_3$ eluted with NH_4OH (25%):methanol (100%):water (100%) (0.4:2:4; v/v/v), chromatograms for $^{177}LuCl^3$ eluted using 10% ammonium acetate:methanol solution (1:1; v/v); (b) chromatography on Whatman 3MM.

As can be seen from Fig. 3a, in solvent the free cation $^{177}Lu^{3+}$ remained at the start (Rf = 0.05), while other ionic forms of ^{177}Lu (such as $^{177}LuCl_4^-$) migrate to a higher Rf = 0.9–1. In Fig. 3b it can be seen that the rapidly eluting substance may have been the free cation $^{177}Lu^{3+}$ (Rf = 0.9-1), while other ionic forms of ^{177}Lu (such as $^{177}LuCl_4^-$) remained in their original state (Rf = 0.05), as well as colloids.

The calculated value of the radiochemical purity of the preparation for both methods was 99.5% and

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

99.4%, respectively, which confirms the correctness of the first method.

III. According to the requirements for the drug used in medical practice, the specific activity for lutetium-177 should be at least 50 Ci / mg.

The results of measurements by the layer chromatography method are shown in Table 2. Measurement conditions: length of electrophotogram segment 1 cm; background 200 pulses, measurement time 10 seconds.

Table 2. Results of measurements of the radiochromatogram.

Segment №	Number of impulses in 10 sec, ^{177}Lu:DTPA	Segment №	Number of impulses in 10 sec, ^{177}Lu:DTPA
1	327	7	4379
2	436	8	546
3	471	9	35035
4	84227	10	104044
5	316102	11	75295
6	116342	12	1252

The histogram of the ^{177}Lu:DTPA activity distribution obtained from the data in Table 2 is shown in Fig. 4.

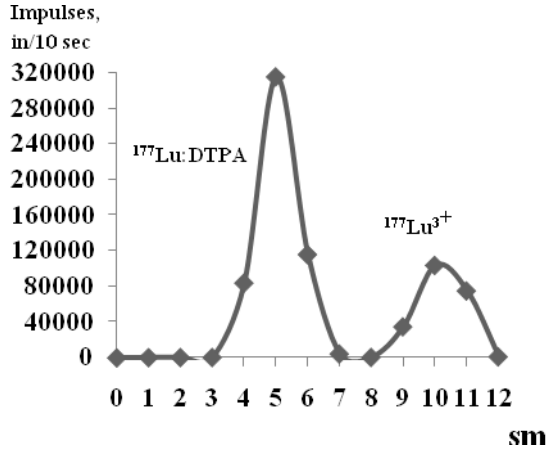


Figure 4. Histogram of the ^{177}Lu:DTPA activity distribution over the radiochromatogram.

As can be seen from Fig. 4, in the indicated chromatography mode the Rf of the ^{177}Lu:DTPA complex is (0.5). The Rf value of unbound $^{177}Lu^{3+}$ ions is (1.0).

Under these conditions, the advance of $^{177}Lu^{3+}$ ions is 80–120 mm, the advance of the ^{177}Lu:DTPA complex is 30–70 mm. The percentage of the activity of the included $^{177}Lu^{3+}$ ions in the ^{177}Lu:DTPA complex to the total activity of the chromatogram at a molar ratio of $^{177}Lu^{3+}$:DTPA of 1:1 should be at least 46%, which corresponds to the specific activity of 50 Ci/mg. The calculated value of the inclusion of the drug "Chloride Lutetium-177" was 70.8%. Specific activity is calculated by the formula:

$$SA_{^{177}Lu} = \frac{110 \times 522830}{738456} = 77.88 \text{ Ci / mg.}$$

Table 3. Influence of different molar ratios of ^{177}Lu and DTPA on inclusion (60 min at pH=5.1–5.2).

^{177}Lu:DTPA molar ratio	Turning on (%)
10:1	28.2
2:1	49.2
1:1	70.8
1:2	98.5
1:3	99.0
1:10	99,4

As can be seen in Table 3, the inclusion yield increased with an increase in the molar ratio of ^{177}Lu:DTPA (from 10:1 to 1:10) and reached more than 99% in 60 minutes.

IV. Conclusion

Unlike other drugs, the main active ingredient of any radiopharmaceutical preparation (RFP) is radionuclides or labeled compounds. Therefore, the main indicators of the quality of RFP are specific activity and radiochemical purity.

It was determined that the radiochemical purity and specific activity of the radionuclide lutetium-177 using thin layer chromatography in 0.1 M sodium citrate solution was 99.7% and 77.88 Ci/mg.

Studies have shown that the thin-layer chromatographic method can reliably determine the radiochemical purity and specific activity of lutetium-177 in a lutetium-177 chloride preparation without a carrier with high accuracy.

Литература (References)

[1] D.Yu. Chuvilin, V.A. Zagryadskiy, L.I. Menshikov, M.A. Proshin, A.N. Semenov. Patent RU, No. 2594020 IPC G21G4 / 08 publ. bul. No. 22 (2016).

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

[2] G.E. Kodina, R.N. Krasikova. Methods for Obtaining Radiopharmaceuticals and Radionuclide Generators for Nuclear Medicine (Moscow, 2014).
[3] P.P. Boldyrev, A.V. Kurochkin, R.F. Nurtdinov, M.A. Proshin, D.Yu. Chuvilin, Yu.A. Yashin. Vestnik Moskovskogo Universiteta, ser. 2 Chemistry **57**, No.3, 184-190 (2016).
[4] C.S. Cutler, H.M. Hennkens, N. Sisay, S. Huclier-Markai, S.S. Jurisson. Chem. Rev. No.113, 858-883 (2013).
[5] A. Dash, F.F. Knapp, Jr, M.R.A. Pillai. Curr. Radiopharm. No.6, 152-180 (2013).
[6] A. Dash, Maro or Raghavan Ambikalmajan Pillai, F. Furn. Knapp. Jr. Therapy **49**(2), 85-107 (2015).
[7] A.N. Serafini. J. Nucl. Med. **42**, 895-906 (2001).
[8] J.E. Bayouth, D.J. Macey, L.P. Kasi, and F.V. Fossella. J. Nucl. Med. **35**, 63-69 (1994).
[9] J.A. Campa and R. Rayne. Semin. Nucl. Med. **22**, 3-10 (1992).
[10] J.F. Eary, C. Collin, M. Stabin, C. Vernon, S. Petersdorf, M. Baker, S. Hartnett, S. Ferency, S.J. Addison, and F.J. Appelbaum. Nucl. Med. **34**, 1031-1036 (1993).
[11] L. Bodei, D. Ferone, C.M. Grana, M. Cremonesi, A. Signore, R.A. Dierckx, and G.J. Paganelli. J. Endocrinol. Invest. **32**, 360-9 (2009).
[12] R.B. Michel, P.M. Andrews, A.V. Rosario, D.M. Goldenberg, and M.J. Mattes. Nucl. Med. Biol. **32**, 269-78 (2005).
[13] S. Chakraborty, T. Das, S. Banerjee, L. Balogh, P.R. Chaudhari, H.D. Sarma, A. Polyák, D. Máthé, M. Venkatesh, G. Janoki, and M.R. Pillai. Cancer Biother. Radiopharm. **23**: 202-13 (2008).
[14] S. Chakraborty, T. Das, S. Banerjee, H.D. Sarma, and M. Venkatesh. Nucl. Med. Commun. **27**, 661-8 (2006).
[15] S. Chakraborty, T. Das, H.D. Sarma, M. Venkatesh, and S. Banerjee. Nucl. Med. Biol. **35**: 589-97 (2008).
[16] S. Vallabhajosula, S.J. Goldsmith, L. Kostakoglu, M.I. Milowsky, D.M. Nanus, N.H. Bander. Clin Cancer Res. **11** (19 Pt 2), 7195-7200 (2005).
[17] S. Vallabhajosula, S.J. Goldsmith, K.A. Hamacher, L. Kostakoglu, S. Konishi, M.I. Milowsky, D.M. Nanus, N.H. Bander. J. Nucl. Med. **46**(5), 850-8 (2005).
[18] A.T. Yordanov, M. Hens, C. Pegram, D.D. Bigner, M.R. Zalutsky. Nucl. Med. Biol. **34**(2), 173-83 (2007).
[19] M. Hens, G. Vaidyanathan, X.G. Zhao, D.D. Bigner, M.R. Zalutsky. Nucl. Med. Biol. **37**(7), 741-50 (2010).
[20] Victoria Calzada, Xiuli Zhang, Marcelo Fernández, Arlhee Díaz-Miqueli, Normando Iznaga-Escobar, L. Susan, Deutscher, Henia Balter, P. Thomas Quinn, and Pablo Cabral. Radiopharmaceuticals **5**, 318-324 (2012).
[21] C.A. Boswell, M.W. Brechbiel. Nucl. Med. Biol. **34**(7), 757-78 (2007).
[22] R.M. Sharkey, E.A. Rossi, W.J. McBride, C.H. Chang,D.M. Goldenberg. Semin. Nucl. Med. **40**(3), 190-203 (2010).
[23] M.A. Bogorodskaya, G.E. Kodina. Chemical Technology of Radiopharmaceuticals (Moscow, 2010).
[24] Comparative Evaluation of Therapeutic Radiopharmaceuticals (International Atomic Energy Agency, VIENNA, 2007).

Ташувчисиз радионуклид лютеций-177 хлориднинг радиокимёвий тозалик ва солиштирма фаоллигини аниқлаш.

Л.О. Ҳажиев[2], И.И. Садиков[1], А.М. Абдукаюмов[2], З.О. Усаров[2]

[1]УзР ФА Ядро физикаси институти, Мирзо-Улугбек р-они, Хуросон кўч., 100214, Тошкент, Узбекистон
[2]«Радиопрепарат» Давлат корхонаси, г. Ташкент, Мирзо-Улугбекский р-они, Хуросон кўч., 100214, Тошкент, Узбекистон

Бу ишда ҳлорид холидаги лютеций-177 радионуклидининг радиокимёвий тозалиги ва солиштирма фаоллигини аниқлаш усуллари кўриб чиқилди. Бу кўрсаткичлар юпқа қатлам ва қоғоз хроматографияси билан аниқланди. Юпқа қатлам хроматографиясида мобил фаза сифатида 0.1 М ли натрий цитрат эритмаси, қоғоз хроматографиясида эса фаза сифатида 10% аммоний ацетат эритмаси: метанол 1:1 нисбатда ва NH_4OH:CH_3OH:H_2O 0.4:2:4 фаза нисбатида ишлатилган.

Калит сўзлар: радионуклид лютеций-177, радиокимёвий тозалик, солиштирма фаоллик, юпқа қатлам хроматография, қоғоз хроматография, натрий цитрат, аммоний гидроксид, метанол, аммоний ацетат, DTPA, Whatman 3MM, Ludlum-2200, силикагель.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Спектроскопия полного тока поли- и монокристаллического оксида цинка

У.Б. Шаропов[*1,2,3]

[1]Физико-технический институт НПО «Физика – Солнце», АН РУз, ул. Чингиз Айтматов, 2, 100084, Ташкент, Узбекистан
[2]Институт материаловедения, АН РУз, ул. Чингиз Айтматов, 2, 100084, Ташкент, Узбекистан
[3]НИИ Физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном Университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека, ул. Новый Алмазар, 20, Ташкент, Узбекистан

Получена 24.11.2021.

* Corresponding author: e-mail utkirstar@gmail.com, Phone: +988 90 115 9779

В настоящей работе рассмотрены экспериментальные результаты по исследованию кристаллической структуры поверхности кристаллов ZnO при облучении электронами с использованием методики спектроскопии полного тока. Объектами исследований были выбраны широкозонные поли- и монокристаллы оксида цинка. Детально обсуждены ширина запрещенной зоны E_g, энергия сродства к электрону χ, работа выхода поверхности (энергия первичного пика), незаполненные состояния ниже уровня вакуума и выше уровня Ферми, потолок валентной зоны, локальные состояния в спектрах полного тока. Показано, что поверхность наших образцов ограничена атомами цинка. Образцы имеют гексагональную элементарную ячейку тетраэдрической конфигурации, где атомы цинка окружены атомами кислорода. Также на поверхности кристаллов обнаружены вакансии кислорода.

Ключевые слова: спектроскопия полного тока, ZnO, поверхность, дефекты, вакансия кислорода.

In this work, we consider the experimental results of studies of the surface structure of ZnO crystals under electron irradiation using the total current spectroscopy technique. The objects of research were the wide-gap poly- and single crystals of zinc oxide. The band gap E_g, the electron affinity energy χ or the work function of the surface (energy of the primary peak), unoccupied states below the vacuum level (CBM-conduction band minimum) and above the Fermi level, the ceiling of the valence band (VBM-valence band maximum), local states in the total current spectra are discussed in detail. It is shown that the surface of our samples is limited by zinc atoms. The samples have a hexagonal unit cell of a tetrahedral configuration, where zinc atoms are surrounded by oxygen atoms in a tetrahedral configuration. Oxygen vacancies were also found on the surface of the crystals.

Keywords: total current spectroscopy, ZnO, surface, defects, oxygen vacancy.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.308

I. Введение

Развитие электронных, спинтронных и оптоэлектронных материалов нового поколения зависит от свойств материалов, которые в конечном итоге определяют их эффективность в технологических приложениях [1-4].

Эти материалы, включающие люминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне, могут использоваться в устройствах на светоизлучающих диодах (LED), органических светодиодах (OLED) [3-6], в биологической сфере [3, 4, 6-11], в преобразовании солнечной энергии [11-15]. В последние годы важность широкозонных

кристаллических оксидов, легированных редкоземельными ионами, возросла в связи с их актуальностью в создании оптических приборов, фотокатализе, оптоэлектронике, осветительных устройствах, а также в преобразовании (повышающем или понижающем) частоты фотонов. В 1970 г. солнечные элементы в паре с люминесцентными концентраторами были предложены для преобразования оптической частоты посредством фотолюминесценции [16].

Различные методы были предложены для преодоления потерь эффективности, улучшения преимуществ использования солнечного спектра, напоминающего многопереходные солнечные элементы, концентраторов квантовых точек, преобразования частоты фотонов [14, 15, 17].

ZnO является необычным полупроводником с прямой запрещенной зоной (~3.4 эВ), имеющим большую энергию связи экситона, равную 60 мэВ, и считается наиболее подходящим полупроводником для множества приложений [17-20]. Эти свойства очень интересны для улучшения многих оптоэлектронных устройств. Среди всех элементов шестой группы периодической таблицы в ZnO энергия ионизации кислорода является самой высокой, что указывает на сильную связь между Zn (3d) и O (2p) [21].

ZnO – это многоцелевой материал, который использует-ся во многих областях, таких как поглощение УФ-излучения, антибактериальные процедуры, солнцезащитные лосьоны [22], катализаторы [23], фотокатализ [24], биологические применения, благодаря их высокой биосовместимости, низкой токсичности и экономичности. ZnO также используется в качестве добавки в промышленных продуктах (краска, резина, косметика, покрытия). Наноструктуры ZnO интересны также для солнечных элементов [25, 26] и в жидкокристаллических дисплеях. Также оксид цинка как важная часть оксидов переходных металлов постепенно привлекает внимание в исследованиях электрохимии для супер конденсаторов и накопителей химической энергии [12].

В настоящей работе рассмотрены экспериментальные результаты исследований кристаллической структуры поверхности кристаллов ZnO при облучении электронами с использованием методики спектроскопии полного тока (ПТ). Объектами исследований были выбраны широкозонные поли- и монокристаллы оксида цинка.

II. Объект и методы исследования

Подробное описание методик спектрометрии полного тока [26-30] и вторично-ионной масс-спектрометрии приводится в [31, 32]. Спектры ПТ кристаллов оксида цинка получены при облучении электронами с энергией 0–100 эВ, ток ~10^{-8} А. В качестве образцов использовали пластинки монокристаллического и поликристаллического оксида цинка, произведенные в Германии компанией Surface Net GmbH (10×10×2 мм). Рабочий вакуум при проведении исследований составил 10^{-9} Торр, промежуток между регистрациями – 5 мин, время регистрации спектров 15 с.

III. Описание и анализ результатов

Исследования проводили на пленках и кристаллах ZnO при облучении медленными электронами. Исследовано последовательное образование дефектов на поверхности кристаллов ZnO. Алгоритм исследований был следующим.

1. Вначале были сняты спектры ПТ поверхности ZnO.

2. Кристаллы ZnO облучали электронами до определенной дозы и энергии.

3. Снова сняты спектры ПТ поверхности ZnO.

4. По спектрам ПТ проведен качественный и количественный анализ образованных дефектов.

Были проведены сравнительные исследования и получены спектры ПТ поли- и монокристаллов ZnO (рис. 1).

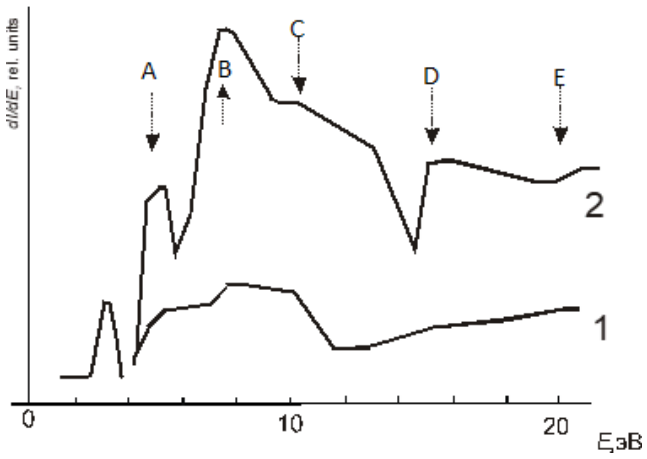


Рисунок 1. Спектры ПТ поли- (1) и монокристаллов (2) оксида цинка.

Из спектров ПТ можно видеть, что при энергиях электронов 3.5 эВ начинается возбуждение

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

межзонных переходов для обоих образцов, который указывает на переход электронов в зону проводимости. Также наблюдается слабое формирование нескольких пиков при энергиях возбуждения 10 эВ, 15 эВ, 20 эВ (относительно первичного пика), но для их идентификации нужны дальнейшее исследования. В поликристаллическом ZnO более слабо отражаются интенсивности пиков при 4 и 8 эВ (относительно первичного пика).

Первый пик в спектре ПТ называется первичным. Он появляется, если энергия первичного электронного пучка становится равной энергетическому положению максимума незаполненных электронных состояний, и появляется вероятность проникновения электронов в твердое тело [33]. Возникновение пика B с энергией 3.5 эВ (относительно первичного пика) показывает ширину запрещенной зоны (энергетическое расстояние между первичным и пиком B).

Анализ спектров ПТ показывает, что в поликристаллическом образце интенсивность пиков слабая за счет рассеяния электронов в поликристаллической решетке. Пик C при энергии 8 эВ в спектре ПТ монокристаллического ZnO показывает наличие атомов цинка на границе раздела с поверхностью, что указывает на полярную ориентацию (0001) ZnO [34, 35].

Широкий пик в спектре ПТ поликристаллического ZnO может быть связан с наличием вакансий кислорода на поверхности образца. В спектре ПТ монокристаллического образца наблюдается узкий пик в этой области, что свидетельствует о незначительном образовании вакансий кислорода.

Для более наглядного представления на рис. 2 приведено возбуждение межзонных переходов по спектрам ПТ кристаллов оксида цинка. Как видно, спектры ПТ более детально показывают ширину запрещенной зоны, энергию сродства к электрону или работу выхода поверхности (энергия первичного пика), незаполненные состояния ниже уровня вакуума и выше уровня Ферми, потолок валентной зоны, локальные состояния.

Максимум C при энергии 8 эВ в спектре ПТ монокристаллического ZnO показывает наличие атомов цинка на границе раздела с поверхностью, что указывает на полярную ориентацию образца (0001) ZnO [34]. Структура при энергии больше

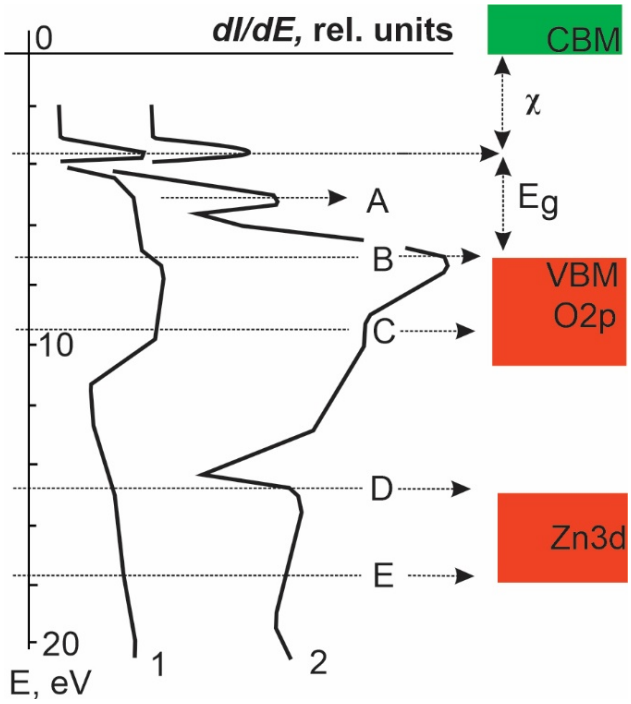


Рисунок 2. Возбуждение межзонных переходов, полученное по спектрам ПТ кристаллов оксида цинка.

14 эВ может быть связана с изменением интенсивности дифракционных пучков [33].

Также максимум B при энергии ~3,2 эВ (пик B в спектре ПТ) соответствует экситонному пику, который образуется за счет взаимодействия электронов зоны проводимости с дырками валентной зоны вследствие кулоновских сил.

Гексагональная элементарная ячейка (a=0.325 нм, c=0.520 нм) ZnO, содержащая две молекулы, показана на рис. 3. Атомы цинка окружены атомами кислорода в тетраэдрической конфигурации. Вдоль оси c расстояние Zn–O несколько меньше ($d_{Zn–O}$=0.190 нм), чем для трех других соседних атомов кислорода ($d_{Zn–O}$= 0.198 нм) [36].

Из полученных данных спектроскопии ПТ можно сказать, что кристаллическая структура оксида цинка соответствует показанному на рис. 3. На рис. 3 сверху перпендикулярно оси c — это поверхность с цинковыми атомами (0001), на нижней плоскости расположены атомы кислорода $(000\bar{1})$. Снизу: вид по оси c на поверхности (0001) с цинковыми атомами. Полученные данные указывают, что, поверхность образцов ограничена атомами цинка.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

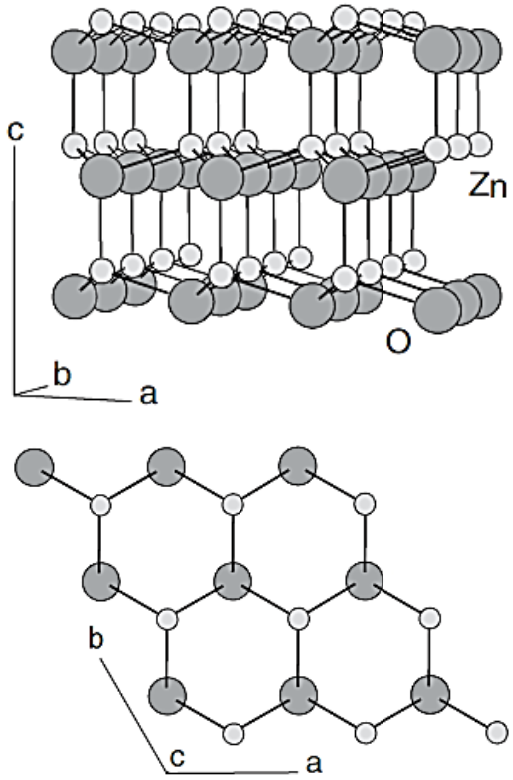


Рисунок 3. Два типа кристаллической структуры оксида цинка (ZnO). Сверху: вид перпендикулярно оси с. Верхняя сторона кристаллической структуры — это плоскость, ограниченная цинковыми атомами (0001), нижняя плоскость ограничена атомами кислорода ($000\bar{1}$). Нижний рисунок: вид по оси с на плоскости (0001), ограниченной цинковыми атомами.

III. Заключение

Полученные данные спектроскопии ПТ указывают на то, что, поверхность наших образцов ограничена атомами цинка. Образцы имеют гексагональную элементарную ячейку тетраэдрической конфигурации, где атомы цинка окружены атомами кислорода в тетраэдрической конфигурации. Также на поверности кристаллов обнаружены вакансии кислорода.

Метаданные

Total current spectroscopy of poli- and monocrystalline zinc oxide

U.B. Sharopov

[1]Physical-Technical Institute NGO "Physics-Sun", Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Chingiz Aitmatov st., 2, 100084, Tashkent, Uzbekistan

[2]Institute of Materials Science, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Chingiz Aitmatov st., 2, 100084, Tashkent, Uzbekistan

[3]Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics, National University named after Mirzo Ulugbek, st. New Almazar, 20, Tashkent, Uzbekistan

In this work, we consider the experimental results of studies of the surface structure of ZnO crystals under electron irradiation using the total current spectroscopy technique. The objects of research were the wide-gap poly- and single crystals of zinc oxide. The band gap E_g, the electron affinity energy χ or the work function of the surface (energy of the primary peak), unoccupied states below the vacuum level (CBM-conduction band minimum) and above the Fermi level, the ceiling of the valence band (VBM-valence band maximum), local states in the total current spectra are discussed in detail. It is shown that the surface of our samples is limited by zinc atoms. The samples have a hexagonal unit cell of a tetrahedral configuration, where zinc atoms are surrounded by oxygen atoms in a tetrahedral configuration. Oxygen vacancies were also found on the surface of the crystals.

Keywords: total current spectroscopy, ZnO, surface, defects, oxygen vacancy

Литература (References)

[1] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos. J. Chem. Educ. **88**, 731-738 (2011). https://doi.org/10.1021/ed100182h.
[2] I.M. Dharmadasa, Advances in Thin-Film Solar Cells (Jenny Stanford Publishing, 2018). https://doi.org/10.1201/9780429020841.
[3] J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva. J. Rare Earths. **28**, 824-842 (2010). https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60208-8.
[4] S. Comby, J.C.G. Bünzli. Handb. Phys. Chem. Rare Earths. **37**, 217-470 (2007) https://doi.org/10.1016/S0168-1273(07)37035-9.
[5] H. Suzuki. J. Photochem. Photobiol. A Chem. **166**, 155-161 (2004). https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.04.028.
[6] Z. Chen, Z. Bian, C. Huang. Adv. Mater. **22**, 1534-1539 (2010). https://doi.org/10.1002/adma.200903233
[7]] J.-C.G. Bünzli, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, S. Bo, S. Comby. Lanthanide Bimetallic Helicates for in Vitro Imaging and Sensing (Ann. N. Y. Acad. Sci. **1130**, 97-105 (2008). https://doi.org/10.1196/annals.1430.010.
[8] F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu. Analyst. **135**, 1839 (2010). https://doi.org/10.1039/c0an00144a.
[9] H. Uh, S. Petoud. Comptes Rendus Chim. **13**, 668-680 (2010). https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.05.007.
[10] C. Amiot, S. Xu, S. Liang, L. Pan, J. Zhao. Sensors **8**, 3082-3105 (2008). https://doi.org/10.3390/s8053082
[11] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang. Prog. Mater. Sci. **55**, 353-427 (2010). https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2009.10.001.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

[12] T. Wei, N. Zhang, Y. Ji, J. Zhang, Y. Zhu, T. Yi. Chinese Chem. Lett. (2021). https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.06.037.
[13] D.L. Andrews. J. Nanophotonics **2**, 022502 (2008). https://doi.org/10.1117/1.2976172
[14] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91**, 238-249 (2007). https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2006.09.003.
[15] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **91**, 829-842 (2007). https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2007.02.007.
[16] A. Goetzberger, W. Greube. Appl. Phys. **14**, 123-139 (1977). https://doi.org/10.1007/BF00883080
[17] B.S. Richards. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **90**, 1189-1207 (2006). https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2005.07.001.
[18] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005). https://doi.org/10.1063/1.1992666
[19] C. Klingshirn. Chem. Phys. Chem. **8**, 782-803 (2007). https://doi.org/10.1002/cphc.200700002.
[20] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, H. Kalt. Superlattices Microstruct. **38**, 209-222 (2005). https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2005.07.003.
[21] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, eds., Transparent Conductive Zinc Oxide (Springer, Berlin Heidelberg, 2008). https://doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7
[22] D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar. Mater. Today Proc. (2020). https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.10.238.
[23] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Muhler. Surf. Sci. **603**, 1776-1783 (2009). https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.063
[24] B. Shahmoradi, I.A. Ibrahim, N. Sakamoto, S. Ananda, T.N. Guru Row, K. Soga, K. Byrappa, S. Parsons, Y. Shimizu. Environ. Technol. **31**, 1213-1220 (2010). https://doi.org/10.1080/09593331003592261
[25] A. Nuruddin, J.R. Abelson. Thin Solid Films **394**, 48-62 (2001). https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01167-1.
[26] U.B. Sharopov, K. Kaur, M.K. Kurbanov, D.S. Saidov, S.R. Nurmatov, M.M. Sharipov, B.E. Egamberdiev. Thin Solid Films **735**, 138902 (2021). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138902.
[27] U.B. Sharopov, K. Kaur, M.K. Kurbanov, D.S. Saidov, E.T. Juraev, M.M. Sharipov. Silicon (2021). https://doi.org/10.1007/s12633-021-01268-0.
[28] U.B. Sharopov, B.G. Atabaev, R. Djabbarganov. J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **14**, 101-104 (2020). https://doi.org/10.1134/S1027451020010164.
[29] S.A. Komolov. Total current spectroscopy of surfaces (Gordon and Breach Science, Philadelphia, 1992). https://books.google.co.uz/books/about/Total_Current_Spectroscopy_of_Surfaces.html?id=p9QQI962g4YC&redir_esc=y.
[30] P.J. Møller, S.A. Komolov, E.F. Lazneva., A total current-spectroscopy study of metal oxide surfaces: I. Unoccupied electronic states of ZnO and MgO, 1999. http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/48/315.
[31] R. Djabbarganov, B.G. Atabaev, Z.A. Isakhanov, U.B. Sharopov. J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **13**, 640-643 (2019). https://doi.org/10.1134/S1027451019040049.
[32] U.B. Sharopov, B.G. Atabaev, R. Djabberganov, M.K. Kurbanov. J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. **7**, 195-199 (2013). https://doi.org/10.1134/S1027451012120117.
[33] S.A. Komolov, L.T. Chadderton. Surf. Sci. **90**, 359-380 (1979). https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90350-9
[34] K. Mun Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat, Y. Lei. J. Appl. Phys. **114**, 034901 (2013). https://doi.org/10.1063/1.4813517
[35] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, N.B. Gerasimova, Y.A. Panina, A.V. Baramygin, G.D. Zashikhin, S.A. Pshenichnyuk. Phys. Solid State **58**, 377-381 (2016). https://doi.org/10.1134/S106378341602013X
[36] F.W. Fernandes, V.F.G. de Paiva, G.P. Thim. Mater. Res. **19**, 497-504 (2016).https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0432

Поли- ва монооксид цинк кристалларининг тўлиқ ток спектроскопияси

У.Б. Шаропов

[1]Физика-техника институти НПО "Физика-Қуёш", Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси, Чингиз Айтматов кўчаси, 2, 100084, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Материал шунослик институти Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси, Чингиз Айтматов кўчаси, 2, 100084, Тошкент, Ўзбекистон
[3]Яримутказгич ва Микроэлектроника институти, Ўзбекистон Миллий Университети, Янги Олмозор куч. 20, Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу ишда биз ZnO кристаллари юзасининг кристал тузилишини тўлиқ ток спектроскопия услуби ёрдамида олинган экспериментал натижаларини кўриб чиқилган. Тадқиқот объектлари сифатида кенг бўшлиқли цинк оксидининг поли ва монокристаллари танланган. Бизнинг намуналаримиз сирти цинк атомлари билан чегараланганлиги кўрсатилган. Намуналар гексагональ элементар панжарага эга бўлиб, цинк атомлари тетраэдрал конфигурациядаги кислород атомлари билан ўралган. Кристаллар юзасида кислороднинг бўшлиқлари ҳам борлиги аниқланган.

Калит сўзлар: тўлиқ ток спектроскопияси, ZnO, сирт нуқсонлар, кислород бўшлиқлари.

©Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, 2022

Опытно-промышленная установка для переработки шлаков медного производства Алмалыкского ГМК и свойства синтезированных порошков аморфного кремнезема

М.Ш. Курбанов*, У.М., Нуралиев, Ж.А. Панжиев, С.А. Тулаганов, М. Эрназаров

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

Получена 03.12.2020.

* Corresponding author: e-mail kumir60@yandex.ru, Phone: +998 97 752 1485

В статье изложены результаты по разработке и созданию новой опытно-промышленной установки в виде наклонной вращающейся печи для переработки фторамониевых кремнийсодержащих материалов. Показано, что применение созданной установки для переработки медеплавильных шлаков Алмалыкского ГМК позволяет отделить от шлаков диоксид кремния в виде дисперсных порошков, извлечь железо и получить коллективный концентрат драгоценных, цветных и других металлов. Приведены результаты исследований по распределению частиц по размерам, ИК-спектрам и текстурным характеристикам аморфного диоксида кремния, синтезированного на созданной установке.

Ключевые слова: установка, шлаки, фторид аммония, гексафторсиликат аммония, сублимация, десублимация, аморфный кремнезем, цветные металлы.

The article presents the results of the development and creation of a new pilot-industrial installation in the form of an inclined rotary kiln for processing fluoroammonium silicon-containing materials. It is shown that the use of a plant for the processing of copper-smelting slags of the Almalyk MMC makes it possible to separate silicon dioxide in the form of dispersed powders from slags, extract iron and obtain a collective concentrate of precious, non-ferrous and other metals. The results of studies of particle size distribution, IR spectra and textural characteristics of amorphous silicon dioxide synthesized on the created installation are presented.

Keywords: plant, slag, ammonium fluoride, ammonium hexafluorosilicate, sublimation, desublimation, amorphous silica, non-ferrous metals.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.305

I. Введение

В настоящее время в АО “Алмалыкский ГМК” накоплено большое количество медных шлаков, содержащих цветные, драгоценные и редкие металлы, извлечение (или доизвлечение) которых является достаточно трудной задачей [1, 2].

Химический состав медных шлаков имеет свою особенность, заключающуюся в том, что от 30 до 40% состава шлака состоит из диоксида кремния (SiO_2) и примерно в таком же количестве содержатся оксиды железа [2]. Удаление SiO_2 из шлаков (т.е. обескремнивание их) и далее отделение железа из остатков шлака позволит получить коллективный концентрат цветных, благородных и редких металлов.

Проблема разработки эффективных технологий переработки медных шлаков Алмалыкского ГМК обсуждается на протяжении многих лет [1-4], однако к настоящему времени ни одна рациональная технология переработки медных шлаков не была реализована. Это связано с тем, что технология может быть успешно применена в производстве только в том случае, если она экономически оправдана, энергетически эффективна, комплексна и не требует применения сложной технологической схемы и многих реагентов, приводящих к удорожанию технологии.

Для решения этой проблемы перспективной, на наш взгляд, является фторидная технология переработки кремнийсодержащих минералов [5, 6], которая эффективно может применяться и для переработки медных шлаков Алмалыкского ГМК с использованием только одного реагента – фторида аммония (NH_4F). Физико-химические свойства NH_4F позволяют регенерацию его в технологическом процессе и организацию замкнутого технологического цикла. Это и является одним из важных преимуществ применения NH_4F в качестве такого реагента. Можно утверждать, что фторидная технология переработки кремнийсодержащего сырья является безотходной и экономически эффективной технологией.

Эта технология основана на переработке и очистке сырья на основе сочетания физических эффектов сублимации и десублимации. Причем, для сублимации вещества сначала технология предусматривает фторирование сырья при более низких температурах, чем температура самой сублимации вещества. В целом, качество переработки фтораммониевого кремнийсодержащего сырья, чистота получаемого сублимата и т.п. зависят от управляемости процесса. Конструкция аппаратов сублимации большинства предложенных установок представляет собой единую систему [7, 8], что снижает управляемость процессом и тем самым затрудняет получение чистого конечного продукта.

Необходимо отметить, что в процессе переработки медных шлаков фторидная технология позволяет не только извлекать из шлаков благородные и цветные металлы, но и синтезировать одновременно дисперсный порошок диоксида кремния (SiO_2) высокой чистоты. Как известно, высокодисперсные порошки SiO_2, особенно аморфного кремнезема, востребованы в различных отраслях промышленности. Они применяются в медицине и фармацевтической промышленности для создания композитных препаратов, а также наноносителей в клинической тромболитической терапии [9-11], в лакокрасочной промышленности для повышения долговечности, изменения вязкости и текучести красок, лаков и герметиков [12, 13], в пищевой промышленности для предотвращения комкования продуктов питания и спекания их при термообработке [14, 15] и во многих других отраслях [16].

Для внедрения любой технологии в производство важным этапом является опытно-промышленное ее испытание, по результатам которого делается оценка технико-экономических показателей технологии и разрабатываются рекомендации по дальнейшей ее реализации.

Целью настоящей работы является разработка новой конструкции опытно-промышленной установки для переработки фтораммониевого кремнийсодержащего сырья, применение ее для переработки медеплавильных шлаков Алмалыкского ГМК и исследование свойств диоксида кремния, синтезированного на созданной установке.

II. Материалы и методы исследования

Основными исходными материалами являются шлаки медеплавильного производства Алмалыкского ГМК, состоящие из 75% конверторных и 25% отвальных шлаков, и фторид аммония, который был применен в качестве фторирующего реагента.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа двух проб использованных шлаков. Как видно из данных табл. 1, основу медных шлаков Алмалыкского ГМК составляют SiO_2 и оксиды железа, на их долю приходится более 80%. В экспериментах первоначально были удалены из шлака именно эти макрокомпоненты с получением в остатке концентрата ценных компонентов, состоящего из драгоценных и цветных металлов. Для удаления SiO_2 из шлака использовали NH_4F (производство Guangzhou Yijia Supply Chain Ldt.), представляющий собой белое кристаллическое зернистое вещество с содержанием NH_4F ≥98%, после удаления SiO_2 железо отделяли магнитной сепарацией.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

Таблица 1. Химический состав использованных шлаков медного производства Алмалыкского ГМК

Исходный шлак	SiO_2	Fe	Al	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Na	Mn
Проба 1	41.55	45.45	4.74	2.47	1.80	1.22	>0.4	> 0.4	0.30	0.26
Проба 2	40.83	46.15	4.77	2.74	1.66	1.06	>0.4	> 0.4	0.30	0.27

Для обескремнивания шлака применялась фторидная технология [5, 6, 17], согласно которой фторирование кремнийсодержащего минерального или техногенного сырья осуществлялось при температурах от 30 до 200°C, а количество NH_4F по стехиометрии подбирается таким образом, чтобы его хватило только на разложение SiO_2, не успевая прореагировать с остальными оксидами. Расплавы NH_4F эффективно взаимодействуют с SiO_2, и в результате образуется гексафторсиликат аммония (ГФСА) $(NH_4)_2SiF_6$ по реакции:

$$SiO_2+6NH_4F = (NH_4)_2SiF_6+4NH_3+2H_2O. \quad (2.1)$$

Образовавшийся ГФСА при нагревании возгоняется без разложения и при температуре свыше 320°C сублимируется и полностью переходит в газовую фазу. Для получения SiO_2 проводится гидролиз ГФСА под действием аммиачной воды (NH_4OH):

$$(NH_4)_2SiF_6+4NH_4OH = SiO_2+6NH_4F+2H_2O. \quad (2.2)$$

Отделяемый фильтрацией из аммиачного раствора SiO_2 в виде дисперсного порошка подлежит сушке и прокаливанию. После фильтрационного отделения SiO_2 остается раствор NH_4F, при выпаривании которого NH_4F кристаллизуется в бифторид аммония:

$$2NH_4F = NH_4HF_2+NH_3, \quad (2.3)$$

который возвращается в начало технологического процесса, то есть раствор NH_4F после отделения SiO_2 используется для регенерации бифторида аммония NH_4HF_2. Таким образом, технологией предусмотрена возможность регенерации используемого реагента.

Анализ химического состава исходного сырья и полученных продуктов проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP MS 7700 ("Agilent Technologies International Japan, Ltd", Япония).

Рентгенодифрактограммы были получены на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) в CuKα-излучении при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° с шагом 0.02° и экспозицией в точке 1 сек.

Распределение частиц по размерам диоксида кремния изучали методом лазерной корреляционной спектроскопии на приборе Zetasizer Nano ZS (“Malvern Panalytical”, Великобритания) с универсальной ячейкой ZEN1002 и длиной волны λ = 633 нм и углом рассеивания 13 и 176°. Точность определения размеров частиц и воспроизводимость составляют ±1–2%. Суспензии образцов синтезированного диоксида кремния заданной концентрации (C = 1 масс.%) готовили на деионизированной воде с применением ультразвукового диспергирования (гомогенизатор Sonopuls HD 2040, Bandelin, 20 кГц, 80 Вт).

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss, Германия). Для этого образцы диоксида кремния смешивали с KBr в соотношении 1:100 и прессовали в пластины размером 8×28 мм и массой 20±0.5 мг.

III. Экспериментальная установка

Для переработки шлаков медеплавильного производства Алмалыкского ГМК с использованием фтораммониевой технологии была сконструирована и изготовлена опытно-промышленная установка, состоящая из наклонной вращающейся печи с десублиматором (рис. 1) и абсорбера для поглощения аммиака, кристаллизатора для регенерации фторида аммония, магнитного сепаратора для отделения железа, специальных фильтров для фильтрации диоксида кремния и других вспомогательных средств (рис. 2).

Вращающаяся печь состоит из неподвижной и подвижной секций. Неподвижная секция выполнена в виде трубы длиной 2000 мм и диаметром 100 мм со средствами загрузки сырья и его перемещения в виде шнека. Подвижная секция изготовлена в виде вращающейся трубы длиной 3000 мм, диаметром 200 мм и полностью герме-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

тизирована снаружи. Обе секции печи снабжены управляемыми нагревателями, обеспечивающими градиент температуры от 30 до 400°C по всей длине печи для термообработки смеси, состоящей из медного шлака и фторида (бифторида) аммония. Вся реакционная система установки снабжена средствами регулируемого наклона к горизонту относительно её продольной оси.

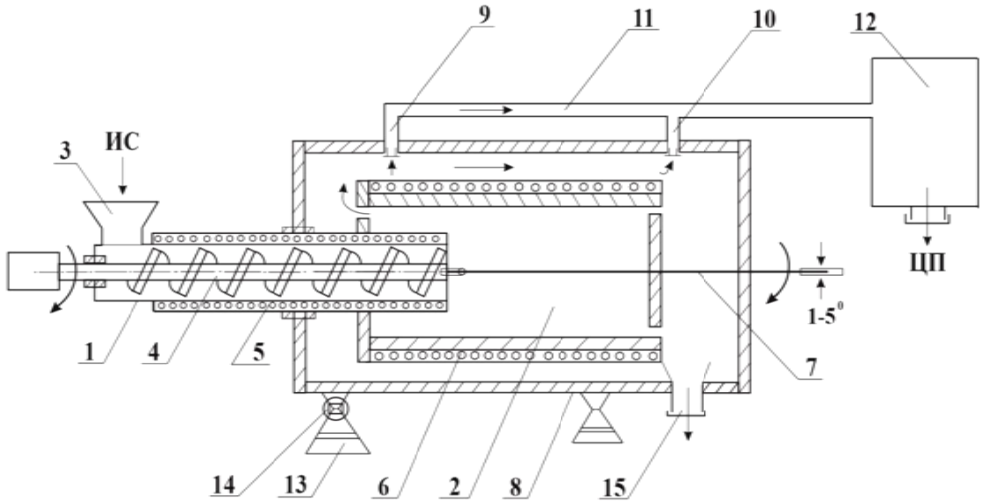


Рисунок 1. Схема сублиматора и десублиматора в виде вращающейся наклонной печи: 1 – неподвижная (зона фторирования) и 2 – подвижная вращающаяся части секции сублимации; 3 – средства загрузки исходного сырья (обозначено «ИС» с жирной стрелкой), 4 – шнек для перемещения сырья, 5 и 6 – нагреватели, 7 – средства вращения, 8 – герметизация трубы 2; 9 и 10 – патрубки, 11 – трубопровод для отвода газов к десублиматору, 12 – десублиматор, 13 – опора установки, 14 – регулировочный винт наклона установки к горизонту, 15 – ёмкость со сдвигающейся заслонкой, ЦП – целевой продукт процесса десублимации. Ход паров и газов, образующихся в результате нагрева сырья, показан стрелками.

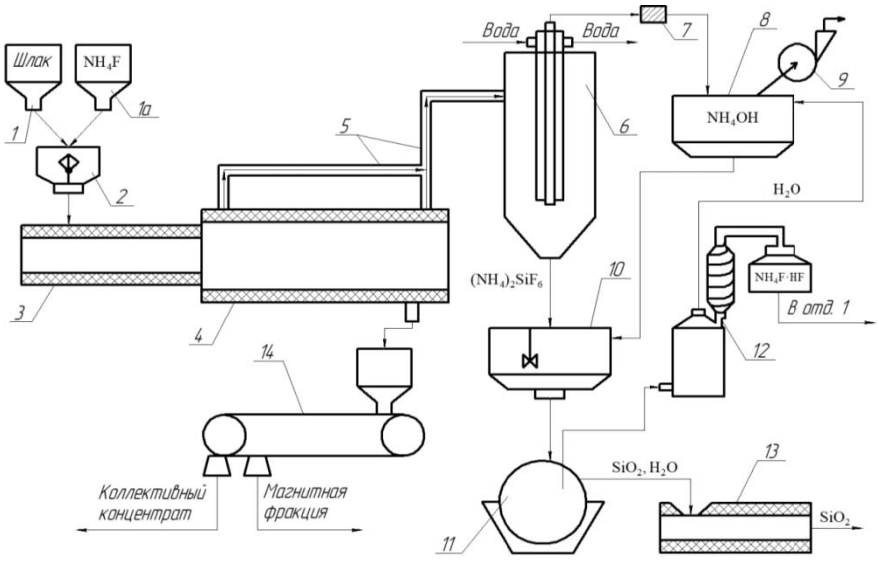


Рисунок 2. Аппаратурно-технологическая схема опытно-промышленной установки с использованием фтораммонийной технологии: 1 и 1а – бункера приема шлака и фторида аммония; 2 – смеситель; 3 – печь фторирования; 4 – сублиматор; 5 – трубка для выхода газов и сублимата; 6 – гидроциклон (десублиматор); 7 – фильтр; 8 – абсорбер; 9 – высасывающий насос; 10 – аппарат для перемешивания; 11 – нутч фильтр; 12 – кристаллизатор; 13 – печь для сушки; 14 – магнитный сепаратор.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

Эксперименты проводили с учетом особенностей фторидной технологии. Предварительно подготовленную исходную смесь медного шлака и фторида аммония, сформированную по стехиометрическому соотношению к содержанию диоксида кремния в шлаке, фторировали в первой секции печи в течение 1–2.5 ч при температурах от 30 до 200°C. Сублимацию ГФСА осуществляли во второй секции печи в течение 1.5 ч в диапазоне температур 320–400°C.

Для синтеза SiO_2 полученный ГФСА подвергали аммиачному гидролизу в 10% растворе аммиака, и полученную суспензию перемешивали в течение одного часа при комнатной температуре, после чего фильтрацией отделяли осадок и подвергали трехкратной промывке и сушке при 110–120°C в течение трех часов.

После удаления SiO_2 из основы шлаков оставшаяся после термообработки часть шлаков в виде кеков, содержащая железо и драгоценные, цветные и другие металлы, подвергалась магнитной сепарации для отделения железа. Остаток после магнитной сепарации представлял собой коллективный концентрат, содержащий такие ценные компоненты, как медь, цинк, драгоценные и легкие цветные металлы. Переработка концентратов для извлечения этих металлов осуществлялась стандартными пиро- и гидрометаллургическими способами, применяемыми в горно-металлургической отрасли.

Общая аппаратурно-технологическая схема разработанной опытно-промышленной установки (рис. 2) включает, согласно фторидной технологии, все этапы переработки шлака: измельчение и смешивание исходного шлака с NH_4F; фторирование смеси, состоящей из шлака и NH_4F; сублимацию и десублимацию ГФСА, его гидролиз в аммиачном растворе; фильтрацию аммиачного раствора и отделение SiO_2; кристаллизацию NH_4F и возврат его в технологический процесс; сушку SiO_2; магнитную сепарацию кеков для отделения железа и получения коллективного концентрата ценных компонентов.

IV. Результаты и обсуждение

Созданная установка предназначена для переработки фтораммониевого кремнийсодержащего сырья путем сочетания физических эффектов сублимации и десублимации. При разработке и создании ее реализованы следующие новые подходы.

Сублимация ГФСА осуществляется в двух секциях, автономно управляемых по температуре и перемещению сырья. Это позволяет сначала полностью фторировать кремнийсодержащее сырье при температуре до 200°C, а затем переместить его во вторую секцию для сублимации и полного перехода в газовую фазу при температурах 320–400°C.

Сублимация и десублимация осуществляются в пределах одной замкнутой системы, а образовавшиеся газы выводятся как из зоны фторирования, так и из вращающейся секции сублиматора. Десублимация происходит в отдельной охлаждаемой камере, что имеет важное значение для получения чистого десублимата.

Процесс переработки сырья на установке осуществляется в непрерывном режиме, что является существенным для организации непрерывного производственного процесса.

Следует отметить, что установка позволяет одновременно отделять от основы медных шлаков диоксид кремния и концентраты ценных компонентов металлов. В рамках фторидной технологии ее можно применять и для переработки других кремнийсодержащих твердых отходов горнодобывающей отрасли [18] и золошлаков теплоэлектростанций [19], а также для разделения многокомпонентных горных пород на индивидуальные оксиды [20].

Проведенные эксперименты на опытно-промышленной установке позволили переработать медный шлак с получением диоксида кремния в виде дисперсных порошков и кеков в виде концентрата железа, цветных и других ценных металлов (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав кеков, полученных после обескремнивания шлака (в мас.%.).

Fe	Al	Cu	Mg	K	Zn	Si	Pb	Ca	Na	Ba	Sn	Ag
60.10	6.03	4.01	4.03	1.52	0.80	0.61	0.50	0.62	0.63	0.03	0.005	6×10^{-4}

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

В табл. 2 приведены химические составы концентратов после обескремнивания и магнитной сепарации.

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что после обескремнивания шлака содержание ценных компонентов в продукте переработки, в том числе цветных и других ценных металлов, увеличилось значительно. Например, содержание Cu увеличилось в 10 раз, Mg в 3.5, Zn в 2, Fe в 1.3, Al в 1.2 раза и т.д.

Такое высокое содержание железа в конечном концентрате, по-видимому, связано с нахождением его в виде немагнитных оксидов.

Наряду с концентратом извлеченных металлов, получен дисперсный порошок диоксида кремния и изучены его свойства [21]. Анализ его химического состава показал, что чистота продукта по SiO_2 составляет не менее 99.97 мас.%.

Рентгенограмма синтезированного порошка SiO_2 характеризуется наличием широкого гало в диапазоне 25 град. 2θ, что соответствует присутствию в нем рентгеноаморфного материала (рис. 3).

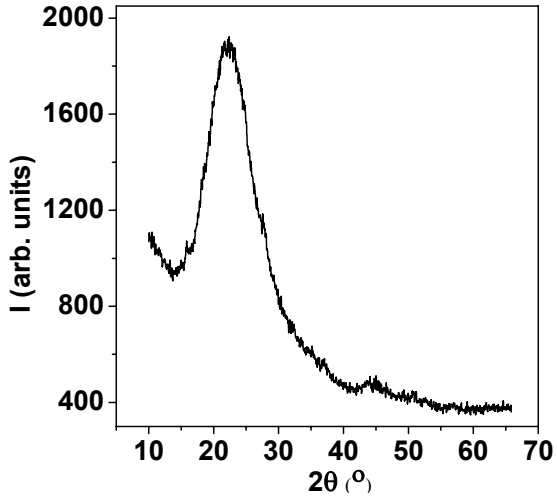


Рисунок 3. Рентгенодифрактограмма синтезированного порошка диоксида кремния, полученного из шлаков медного производства Алмалыкского ГМК.

Методом лазерной корреляционной спектроскопии установлено, что распределение частиц по размерам аморфного SiO_2 в водной среде является полимодальным и представлено агрегатами 100–220 нм и агломератами агрегатов с максимумами при 1100–1300 и 5400–5700 нм (рис. 4).

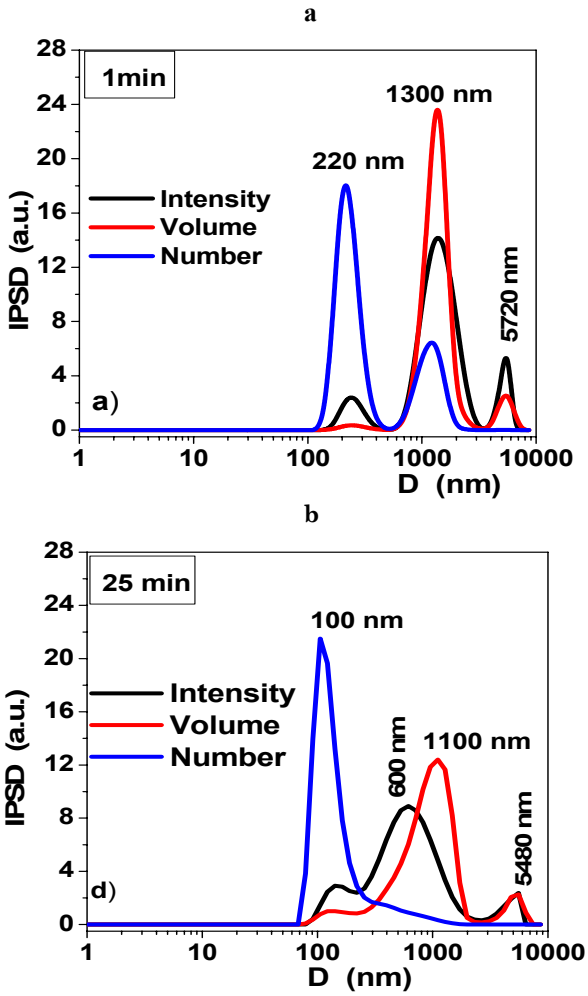


Рисунок 4. Распределение частиц по размерам относительно интенсивности рассеяния света (*I*), объема частиц (*V*), и числа частиц (*N*) полученного диоксида кремния при ультразвуковой обработке в течении 1 мин (**a**) и 25 мин (**b**) в водной среде (C_{SiO2}= 1 wt.%).

Увеличение времени ультразвуковой обработки водных суспензий диоксида кремния с 1 до 25 мин не оказывает существенного влияния на тримодальный характер распределения, что свидетельствует об образовании достаточно прочных агломератов. Вместе с тем, из рис. 4 видно, что с увеличением времени ультразвуковой обработки максимальные значения в распределении частиц по размерам уменьшаются практически более чем в 2 раза, например, по Intensity от 1300 (при 1 мин) до 600 нм (при 25 мин) и Number – от 220 до 100 нм, что может быть объяснено частичным разрушением агломератов.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

На рис. 5 представлены ИК-спектры диоксида кремния, которые показывают наличие характерных полос деформационных колебаний Si-O-Si при 468 $см^{-1}$ (интенсивная) и O-Si-O при 800 $см^{-1}$ (средняя интенсивность), полос валентных колебаний Si-O-Si в диапазоне 1000–1200 $см^{-1}$. Эта отчетливая полоса характеризует реакционную способность кремнезема. Полосы при 1636, 3200–3500 $см^{-1}$, относящиеся к адсорбированной воде, которая связана с силанольными группами водородными связями, указывают на ее значительное содержание в синтезированных порошках SiO_2.

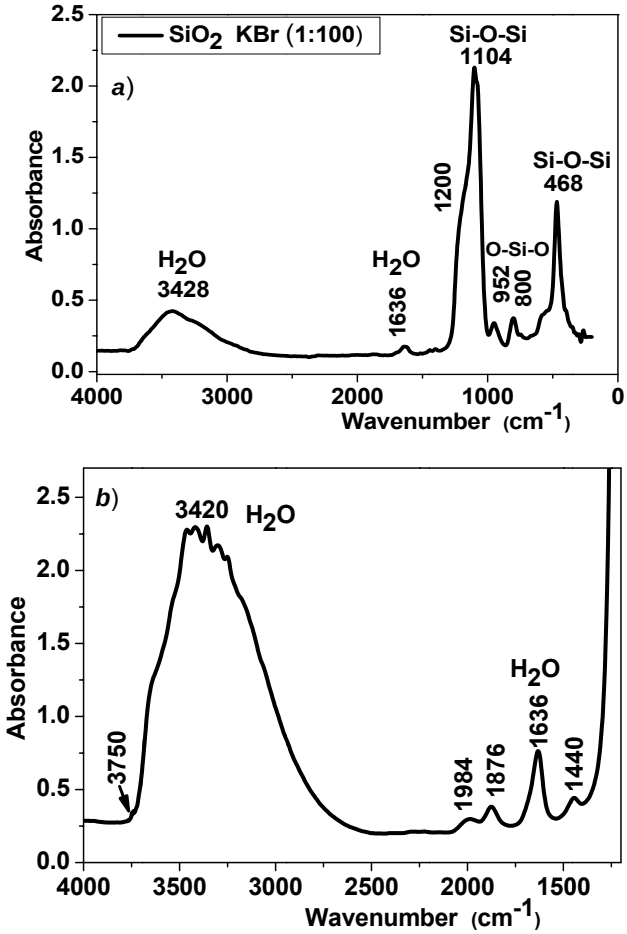


Рисунок 5. ИК-спектры аморфного порошка диоксида кремния: а) с KBr в соотношении 1:100, б) исходного, снятые на пропускание.

Изотерма адсорбции азота для полученного образца диоксида кремния, приведенная на рис. 6*a*, имеет *S*-образную форму. Такая форма изотермы свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции. Выгнутый начальный участок свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью кремнезема. В области высоких давлений изотерма имеет изгиб с петлей гистерезиса (тип IV), соответствующей текстурной пористости агрегатов непористых наночастиц (рис. 6*a*). Форма петли гистерезиса свидетельствует о преобладающем вкладе мезопор преимущественно цилиндрической формы (заполненных адсорбированным азотом при измерениях) [22, 23].

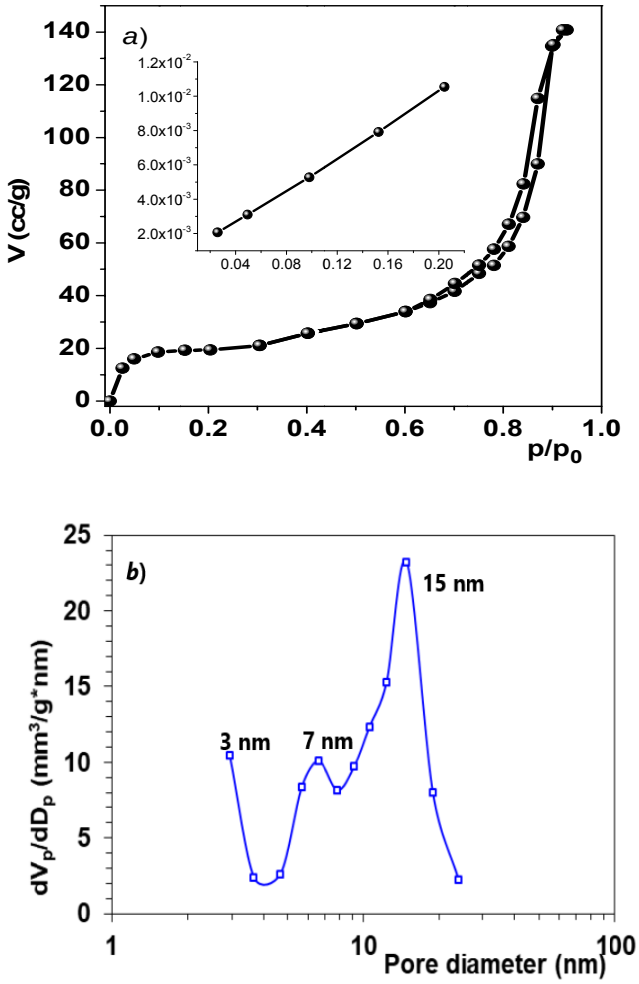


Рисунок 6. Изотерма адсорбции-десорбции азота (a) и распределение пор по размерам для синтезированного диоксида кремния (b).

Исследование удельной поверхности и сорбционной емкости образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что порошки SiO_2 имеют максимальную удельную поверхность около 64 $м^2/г$ по БЭТ и 93 $м^2/г$ по Легмюру.

Общий объем пор составляет 218 $мм^3/г$, в том числе микропоры 3.7 $мм^3/г$. Общая площадь мик-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

ропор составляет 10.5 $м^2$/г, немикропористая поверхность – 53.4 $м^2$/ г. Кривые распределения пор по размерам (рис. 6*b*), рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота, демонстрируют три характерных максимума, относящихся к мезопорам (R = 2–50 нм). Узкие пустоты между наночастицами, близко расположенными в одних и тех же агрегатах, также могут давать свой вклад в пористость исследованных порошков.

V. Заключение

Разработана и изготовлена новая опытно-промышленная установка в виде наклонной вращающейся печи для переработки шлаков медного производства, основанная на фторамониевой технологии переработки кремний-содержащего сырья с использованием сочетания физических эффектов сублимации и десублимации. Максимальная температура процесса переработки сырья составляет не более 400°С, а используемый реагент регенерируется, что повышает перспективность предложенной технологии как ресурсо- и энергосберегающей технологии.

Показано, что созданная установка позволяет проводить в непрерывном режиме обескремнивание шлака медного производства, отделение железа и получение коллективного концентрата драгоценных, цветных и других металлов. Она может быть применена для извлечения ценных компонентов не только из шлаков медного производства, но и из других кремнийсодержащих твердых отходов горнодобывающей отрасли, золошлаков теплоэлектростанций и т.д.

Установлено, что распределение частиц по размерам аморфного SiO_2 в водной среде при концентрации 1 масс.% носит полимодальный характер и преимущественно представлено агрегатами (100–220 нм) и агломератами агрегатов (1300–5500 нм). Увеличение времени ультразвуковой обработки существенно не изменяет характер распределения частиц по размерам. Но при увеличении времени ультразвуковой обработки до 25 мин наблюдается уменьшение размеров агрегатов более чем в 2 раза, что может быть объяснено частичным разрушением агломератов.

Показано, что синтезированные порошки SiO_2 имеют максимальную удельную поверхность 64 $м^2$/г по БЭТ и 93 $м^2$/г по Легмюру. Общий объем пор составляет 218 $мм^3$/г, в том числе микропоры 3.7 $мм^3$/г. Общая площадь микропор составляет 10.5 $м^2$/г, площадь немикропористой поверхности 53.4 $м^2$/ г.

Благодарности. Работа выполнена по гранту №ФЗ-201907045 Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

Метаданные

A pilot-industrial installation for processing copper production slag of Almalyk MMC and properties of synthetized amorphous silica powders

M.Sh. Kurbanov, U.M. Nuraliev, Zh.A. Panzhiev, S.A. Tulaganov, M. Ernazarov

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

The article presents the results of the development and creation of a new pilot-industrial installation in the form of an inclined rotary kiln for processing fluoroammonium silicon-containing materials. It is shown that the use of a plant for the processing of copper-smelting slags of the Almalyk MMC makes it possible to separate silicon dioxide in the form of dispersed powders from slags, extract iron and obtain a collective concentrate of precious, nonferrous and other metals. The results of studies of particle size distribution, IR spectra and textural characteristics of amorphous silicon dioxide synthesized on the created installation are presented.

Keywords: plant, slag, ammonium fluoride, ammonium hexafluorosilicate, sublimation, desublimation, amorphous silica, nonferrous metals.

Литература (References)

[1] K. Sanakulov, Nauchno-texnicheskie osnovy pererabotki otxodov gorno-metallurgicheskogo proizvodstva (Tashkent, Fan, 2009). [in Russian].

[2] K.S. Sanakulov, A.S. Khasanov, Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva (Tashkent, Fan, 2007) [in Russian].

[3] A.A. Yusupkhodjaev, Sh.T. Khojiev, B.T. Berdiyarov, D.O. Yavkochiva, J.B. Ismailov. Intern. J. Innovative Technology and Exploring Engin. **9**, No.1, 5461-5472 (2019). doi:10.35940/ijitee.A4851119119.119119.

[4] K.Zh. Khakimov, A.S. Khasanov, O.A. Kayumov, A.Yu. Shukurov. Universum: Elektronnyy Nauchnyy Jurnal. **2**, 83 (2021) [in Russian]. https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11313.

[5] L.P. Demyanova, A.S. Buinovsky, V.S. Rimkevich, Yu.N. Malovitsky. IzvestiyaTomskogo politexnicheskogo universiteta **317**, No.3, 77-81 (2010) [in Russian].

[6] M.A. Medkov, G.F. Krysenko and D.G. Epov. Vestnik DVA RAN, № 5, 60-65, (2011) [in Russian]

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

[7] S.Z. Isyangulov, S.V. Savel'ev, A.A. Pupyshev, E.I. Melnichenko, D.G. Epov. Ustroystvo dlya pererabotki ftoramonievich kremniy-soderjashchikh produktov. Patent RU 2233694. Publ. 10.08.2003 [in Russian].
[8] A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko. Proceedings of the 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012) (Niagara, Canada, 2012), pp. 238-248.
[9] Meditsinskaya ximiya I klinicheskoe primenenie dioksida kremniya. Redaktop A.A. Chuiko (Kiev, Naukova Dumka, 2003) [in Russian].
[10] A. Tadayon, R. Jamshidi, A. Esmaeili. International Journal of Pharmaceutics **495**, No.1, 428-438 (2015). https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.09.008
[11] A.A. Chuiko, V.K. Burnt. Khimiya, Fizika i Texnologiya Poverkhnosti Issue. 11-12, 346-357, (2006) [in Russian].
[12] P.V. Grishin. Vestnik Kazanskogo Tehnologicheskogo Universiteta **17**, No.18, 239 (2014). [in Russian].
[13] N.C. Camacho, J.R. Vega Baudrit, Y.C. Urena. Organic & Medicinal Chem. Intern. J **5**, No.1, (2018). https://doi: 10.19080/OMCIJ.2018.05.555654
[14] N.V. Zajceva, M.A. Zemljanova, V.N. Zvezdin, A.A. Dovbysh, I.V. Gmoshinskij, S.A. Hotimchenko, I.V. Safenkova, T.I. Akaf'eva. Voprosy Pitanija **83**, No.2, 42 (2014). [in Russian].
[15] R. Yusoff, L.T.H. Nguyen, P. Chiew, Z.M. Wang, and K. W. Ng. J. Nanopart. Res. **20**, No.3, 76 (2018). https://doi.org/10.1007/s11051-018-4176-8
[16] S. Das, J. Manam, and S.K. Sharma. Journal of Materials Science: Materials in Electronics **27**, No.12, 13217-13228 (2016). https://doi.org/10.1007/s10854-016-5468-
[17] B.M. Abdurakhmanov, M.Sh. Kurbanov, S.A. Tulaganov, M. Ernazarov, L.S. Andriyko, A.I. Marinin, A.Yu. Shevchenko. Uzbek Journal of Physics **23**, No.1, .65-74 (2021). Uzbek Journal of Physics **23**, No.1, 65-74 (2021). [in Russian]. https//doi.org/10.52304/.v23i1.226
[18] M. Medkov, G. Krysenko, D. Epov, P. Sitnik and V. Avramenko. VII Mejdunarodnaya Nauchnaya Konferentsiya «Problemy Kompleksnogo Osvoeniya Georesursov». E3S Web of Conferences **56**, 03019, (2018) [in Russian].
[19] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I.V. Girenko. Izvestiya Samarskogo Nauchnogo Centra Rossiykoy Akademii Nauk **17**, No.5, 304-309 (2015) [in Russian].
[20] A.N. Dyachenko, R.I. Kraidenko. Vestnik Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta **311**, No.3, 38-41, (2007) [in Russian].
[21] M.Sh. Kurbanov, S.A. Tulaganov, M. Ernazarov, L.S. Andriyko, A.I. Marinin, A.Yu. Shevchenko. Journal of Nano- and Electronic Physics **13**, No. 6, 06024 (6pp) (2021). DOI: 10.21272/jnep.13(6).06024
[22] A.W. Adamson, A.P. Gast. Physical Chemistry of Surface. 6-th edition (Wiley, New York, 1997). doi.org/10.1126/science.160.3824.179
[23] V.M. Gunko. Applied Surface Sci. **307**, 444-454 (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.

Олмалиқ КМК мис чиқиндиларини қайта ишлаш учун тажриба-саноат ускунаси ва синтез қилинган аморф кремний хоссалари

М.Ш. Курбанов, У.М. Нуралиев, Ж.А. Панжиев, С.А. Тулаганов, М. Эрназаров

ЎзР ФА У.А. Арифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дурмон йули, 33, 100125, Тошкент, Узбекистан

Мақолада таркибида кремний бўлган фтораммонийли материалларни қайта ишлаш учун нишаб айланувчи печ кўринишидаги янги тажрибавий-саноат қурилмасини ишлаб чиқиш ва яратиш бўйича олинган натижалар баён қилинган. Яратилган қурилманинг Олмалиқ КМК мис эритиш чиқиндиларига тадбиқ этилиши чиқиндилардан кремний икки оксидини ва темирни дисперсли кукун кўринишида ажратиб олишга ҳамда қимматбаҳо, рангли ва металларнинг коллектив концентратини олишга имконият бериши кўрсатилган. Яратилган қурилмада синтез қилинган аморф кремний икки оксиди заррачаларининг ўлчам бўйича тақсимоти, ўльтрақизил спектри ва текстура характеристикалари бўйича олинган тадқиқот натижалари келтирилган.

Калит сўзлар: ускуна, чиқиндилар, амоний фториди, аммонийгексафторсиликати, сублимация, десублимация, аморфли кремнезем, рангли металлар.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

Измерение суммарной альфа-активности естественных радионуклидов в древних костных останках

А. Васидов, Б.Дж. Сайдуллаев*, Т.М. Усманов

Институт ядерной физики АН РУз, Мирзо Улугбекский район, пос. Улугбек, ул. Хорасан 1, 100214, Ташкент, Узбекистан

Received 22.12.2021

* Corresponding author: e-mail saydullayev@inp.uz, Phone: +99 8995200510

В работе приведены экспериментальные результаты удельной суммарной альфа-активности естественных альфа-излучающих радионуклидов из древних и стандартной костей и почв из мест обнаружения, измеренные альфа-радиометром МКГБ-01 “РАДЭК”. Результаты показали, что значения удельных альфа-активностей радионуклидов в древних костях в несколько раз больше, чем в стандартной кости и почвах.

Ключевые слова: суммарная альфа-активность, доисторические и древние кости.

In present work the experimental results of the specific total alpha activity of natural alpha-emitting radionuclide from ancient and standard bones as well as soils from the places of detection, measured by the MKGB-01 "RADEK" alpha-radiometer are presented. The results showed that the values of the specific alpha activity of radionuclide in ancient bones are several times higher than in standard bones and soils.

Keywords total alpha activity, prehistoric and ancient bones.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i1.306

I. Введение

Самыми распространенными и обильными останками на поверхности земли являются кости вымерших животных и людей. Эти останки условно делятся на доисторические и древние кости (ДДК). К первым относят в основном кости динозавров и их сородичей, обитавших на Земле 65 миллионов лет назад. К древним костям относят скелеты животных и первобытных людей, живших менее миллиона лет назад [1]. Из археологических исследований следует, что кости, использованные древними цивилизациями, являются не только сырьевыми материалами при изготовлении орудий труда и декоративных предметов. К тому же они являются носителями информации из далекого прошлого [1-3]. В процессе длительного нахождения скелетов в культурных слоях Земли наблюдаются динамические вариации микроэлементного состава костей. Для остеологов, палеонтологов, биофизиков и радио-экологов практический и научный интерес представляет процесс поступления естественных альфа излучающих радионуклидов (ЕАИР или АИР) из почвы в кость. Измерением и слежением за АИР в системе почва-кость можно получить информацию о подвижности и селективности накопления элементов в ДДК образцах. Научные публикации, посвященные именно измерениям суммарной альфа-активности естественных радионуклидов в образцах ДДК в научной литературе отсутствуют, имеется лишь работа [4], где АИР были определены измерением их гамма активностей.

Существуют множество природных факторов, которые могут влиять на проникновение АИР в ДДК. К этим источникам можно отнести питательную среду млекопитающих, природные катаклизмы, связанные с метеоритами или неизвестными источниками АИР, а также естественную миграцию АИР из почвы в ткань ДДК в те-

чение длительного нахождения скелетов в недрах Земли. При решении данной задачи авторы не исследуют причины и следствия влияния природных факторов на образование и накопление АИР в ДДК.

II. Объекты экспериментов

Объектами исследования являются доисторические кости динозавров (КД-1 и КД-2) [2] и кость (древнего человека) архантропа (КА), найденные в пещере Сульунгур в 1960-1970 годах в Ферганской долине [3]. В 2013 и 2014 годах на территории Узбекистана были найдены кости южных мамонтов (КЮМ) вблизи города Ангрена (КЮМ-А) и в селе Гиштли в Кашкадарьинской области (КЮМ-К) [5]. Образцы костей и почв были представлены Археологическим институтом РАН и геологическим музеем Республики Узбекистан. В качестве стандартной кости (СК) взята кость современного млекопитающего.

Найденные кости по сохранности имеют разные состояния прочности и ветхости. Поэтому специалисты из Института археологии РАН [6] оценивают естественную сохранность остеологических материалов по пятибалльной системе. Высший балл 5 получает такое естественное состояние кости, при котором костная ткань сохраняет достаточную прочность, так что для ее разлома требуются вполне ощутимые усилия. Низший балл 1 получает такое состояние кости, когда костная ткань рассыпается при попытках ее почистить или вымыть. Балл 4 получают костные остатки, которые при направленном действии можно достаточно легко сломать, но без направленного воздействия они сохраняют свою форму и в особенности поверхностный слой. Баллы 3 и 2 получают костные остатки, которые после их чистки и мытья могут в той или иной степени рассыхаться, давать трещины и распадаться на более мелкие фрагменты.

III. Подготовка образцов

Поверхностные загрязнения исследуемых костей очищали путем протирки тампоном, смоченным этанолом до образования чистой поверхности. После выдержки фрагменты костей и почв измельчали, перемешивали и просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм для получения однородного порошкового образца.

Образцы сушили в сушильном шкафу при 120°C в течение одного дня, далее все измельчали примерно до одинакового размера (1–1.5 мм) и помещали в специальные контейнеры. Примерно 5–20 мл каждого образца отбирали, помещали в специальные металлические контейнеры (подложка) и растворяли в спирте для образования плоской поверхности. Затем его сушили под инфракрасной лампой мощностью 400 Вт. После сушки массу нетто образца определяли перед измерением.

Подготовленные образцы измеряли на радиометре в течение 1 часа. После измерения массы образцов взвешивали, а затем определяли средние массы во время измерения и записывали в память радиометра. Это связано с тем, что высушенные образцы поглощают влагу из воздуха во время измерения. Чтобы устранить эту ошибку, использовали среднюю массу (точность измерения весов составляла 1 мл).

Среднюю массу определяли по следующей формуле:

$$\Delta m = [(m_1 - m_0) + (m_2 - m_0]/2. \quad (1)$$

Здесь Δm – средняя масса, m_1 – масса до измерения, m_0 – масса специального металлического контейнера, m_2 – масса после измерения.

IV. Методы исследования

Естественными альфа-излучающими радионуклидами являются материнские ^{235}U, ^{238}U, ^{232}Th и их дочерние продукты распада Ra, Rn, Po, Bi и At. Для определения присутствия АИР в ДДК целесообразно использовать метод измерения суммарной альфа-активности (САА). Для измерения САА образцов ДДК был использован сцинтилляционный альфа-радиометр МКГБ-01 «РАДЭК» [7]. Основные технические характеристики альфа-радиометра МКГБ-01 «РАДЭК» следующие: сцинтилляционный детектор ZnS(Ag) с диаметром 60 мм; детектируемый интервал энергий α-частиц от 2 до 10 МэВ; чувствительность регистрации α-частиц не менее 1080 (имп/ч)/Бк и эффективность регистрации 60%; диапазон измерения суммарной α-активности от 0.1 до 5×10^4 Бк; погрешность измерения не более ±20% [7].

Рабочий фон радиометра МКГБ-01 составлял 20±3 имп/ч по альфа каналу. Масса порошков для счетной подложки радиометра составляла 20 мг, время измерения 60 минут. Суммарная удельная

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

альфа-активность радионуклидов (СУААР) определялась из соотношения:

$$C = N/t \cdot m \cdot \varepsilon, \quad (2)$$

где C – СУААР, *Бк/кг*; N – суммарное число альфа-частиц, *имп*; t – время регистрации, *сек*; m – масса исследуемого образца, *кг*; ε – эффективность регистрации альфа-частиц радиометром.

V. Результаты измерения и их обсуждение

В таблице приведены результаты измерения в импульсах, α/час и СУААР, Бк/кг. В таблицах 1 и 2 кость и ее почва обозначены римскими цифрами (I – КЮМ-А и почва), (VI – СК и почва) для облегчения и удобства сравнения и интерпретации результатов.

Таблица. Суммарные альфа импульсы и удельная альфа-активность радионуклидов

№	Пробы, кость и почва	Импульсы, α/час	СУААР, Бк/кг
I	КЮМ-А	447	10728±2000
	Почва-А	78	1828±340
II	КЮМ-К	129	3097±560
	Почва-К	21	504±90
III	КД-1	120	2877±540
	Почва КД-1	15	360±68
IV	КД-2	57	1369±240
	Почва-КД-2	16	384±76
V	КА	42	988±190
	Почва-КА	17	408±78
VI	СК	46	1104±210
	Почва-СК	15	360±68

Как видно из таблицы, СУААР в I–V меняются в больших интервалах от 988 до10728 Бк/кг для ДДК, и от 384 до 1828 Бк/кг для почв. СУААР в КЮМ-А почти в 10 раз превышает СУААР в СК (1104 Бк/кг), а СУААР в почве А почти в 5 раз больше, чем в почве СК (360 Бк/кг). Такие высокие значения СУААР в КЮМ-А и почве А объясняются тем, что местная почва богата содержанием урана и соседствует с бывшей урановой шахтой Янги-Абада [8]. Из этих фактов следует, что почва является основным источником миграции радиоактивных микроэлементов в ткань скелета.

VI. Заключение

Применение альфа радиометра МКГБ-01 при измерении суммарного альфа-излучения естественных радионуклидов в исследованных образцах дали следующие результаты:

– для доисторических и древних костей – 988÷10728 Бк/кг;

– для почв – 360÷1828 Бк/кг;

– для стандартной кости – 1104 Бк/кг;

Обнаружено, что костная ткань является хорошим сорбентом для альфа излучающих естественных радиоизотопов.

Метаданные

Measurement of the total alpha activity of natural radionuclide in ancient bone remains

A. Vasidov, B.J. Saydullaev, T.M. Usmanov

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

In present work the experimental results of the specific total alpha activity of natural alpha-emitting radionuclide from ancient and standard bones as well as soils from the places of detection, measured by the MKGB-01 "RADEK" alpha-radiometer are presented. The results showed that the values of the specific alpha activity of radionuclide in ancient bones are several times higher than in standard bones and soils

Keywords: total alpha activity, prehistoric and ancient bones.

Литература (References)

[1] Worked bone research group of the international council of zooarchaeology. www.wbrg.net

[2] R.A. Khalmukhamedova, N.N. Volozheninov, K.A. Krakhmal'. Paleograficheskoe izuchenie Khaydarkanskoy doliny. K istokam istorii drevnekamennogo veka (Tashkent, Fan, 1996).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022

[3] U.I. Islamov, K.A. Krakhmal'. Paleekologiya i Sledy Drevneyshego Cheloveka v Central'noy Azii (Tashkent, Fan, 1995).
[4] B.A. Almayahi, A.A. Tajuddin, M.S. Jaafar. Radiat Phys. Chem.**97**, 56-67 (2014).
[5] Kh.A. Toychiev, K.A. Krakhmal', U.K. Abdunazarov. Otkrytie zakhoroneniya yuzhnogo mamonta na territorii Uzbekistana. Osnovnye problemy magmaticheskoy geologii zapadnogo Tyan'-Shanya. Materialy II Respublikanskoy konferentsii (Tashkent, p.124-127, 2013).
[6] E.E. Antipina. Российская археология No.1, 103-116 (1999).
[7] Radiometr "Radek" dlya izmereniya summarnogo al'fa izlucheniya. https://www.radek.ru/methods/alfa/
[8] A. Vasidov, U.S. Salikhbaev, A.A. Kist, R.I. Radyuk. Atomnaya Energiya **109**, No.5 (2010).

Қадимги суяк қолдиқларида табиий радионуклид-ларнинг умумий алъфа-активлигини ўлчаш

А. Васидов, Б.Ж. Сайдуллаев, Т.М. Усманов

Ўзбекистон республикаси Фанлар академияси Ядро физикаси институти, Мирзо Улугбек тумани, Улугбек шахарчаси, Хуросан 1, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

Мақолада қадимги ва стандарт суяклар ҳамда уларнинг тупроқлари МКГБ-01 "РАДЕК" алъфа-радиометр ёрдамида табиий алъфа чиқарадиган радионуклидларнинг умумий алъфа-активлигини аниқлаш тажриба натижалари келтрилган. Натижалар шуни кўрсатадики, қадимги суяклардаги радионуклидларнинг умумий алъфа-активлиги стандарт суяк ва тупроқларга қараганда бир неча бараварга юқори экан.

Калит сўзлар: умумий альфа-активлик, тарихий ва қадимги суяклар.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022