

ADII
FURS MOKHAMI
123
УФР



ISSN 1025-8817

Published from 1957

О‘ЗБЕКISTON FIZIKA JURNALI
УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

2021

Volume 23
Number 1

Академия Наук Республики Узбекистан
УЗБЕКСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 23, № 1, Январь-Март 2021

Журнал основан в 1957 году

Учредитель: Академия Наук Республики Узбекистан

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

СОДЕРЖАНИЕ

Ф.Ж. Фаттоев, П.С. Таджимуратов, Н.Б. Жураева. О временной эволюции бессиловой магнитосферы вращающейся чёрной дыры	1
С.Р. Палванов, Ф.Р. Эгамова, М.И. Мамаюсупова, Г.С. Палванова, М.М. Ахмедов. Исследование возбуждения изомерных состояний в реакциях (γ, n) и $(n, 2n)$ на ядрах ^{81}Br и ^{92}Mo	8
А.В. Агапов, К.Н. Шипулин, В.Н. Гаевский, Г.В. Мицын, Б.С. Юлдашев, Э.Х. Бозоров, А.А. Абдувалиев. Анализ распределения доз, рассчитанных в системе планирования протонного облучения TRN	14
Б.Т. Абдулазизов, П.Ж. Байматов, Ш.Т. Иноятлов, А.С. Махмудов. Фактор спинового расщепления электрона в квантовой яме InAs в сильных магнитных полях	19
Р. Алиев, А.О. Курбанов, Х. Иззатиллаев. О динамических характеристиках неравновесных носителей заряда в кремниевых пластинах	24
Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, Т.Ш. Мустафаев, Г.С. Нуждов. Проявление в спектрах комбинационного рассеяния света активационных процессов в суперионных трифторидах типа LnF_3	31
Ш.Т. Хожиев, И.О. Косимов, Ш.К. Кучканов, С.Е. Максимов, Д.М. Муроджобилов, В.М. Ротштейн. Механизм комбинаторного синтеза распыленных кластерных ионов Nb_nO_m	37
К.Х. Саидахмедов, И. Нуритдинов, М.И. Байджанов. Исследование радиационных дефектов в стеатитовых керамиках SK-1 и SNC ЭПР методом	42

Л.О. Мейлиев. Исследование конформационных свойств пропанола методами квантово-химического моделирования	47
Р.М. Абдуллаев, М.А. Захидова, З.Р. Гиясова. Начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения при диффузии примесного углерода из объема	52
Б.М. Абдурахманов, М.Ш. Курбанов, У.М. Нуралиев, В.М. Ротштейн, У.Н. Рузиев. Карботермический синтез нанопорошков карбида кремния с использованием микрокремнезема...	57
Б.М. Абдурахманов, М.Ш. Курбанов, С.А. Тулаганов, М. Эрназаров, Л.С. Андрийко, А.И. Маринин, А.Ю. Шевченко. Синтез высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов	65
Б.Ш. Касимов, Ш.Дж. Ахунов, Ш.М. Ахмедов, Д.Т. Усманов. Поверхностная ионизация наркотических стимуляторов в биологических образцах	75

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
- М.К.С. Бахадириханов**, акад., проф. Технического университета РУз, Ташкент, Узбекистан, bahazeb@yandex.ru
- Р.А. Ганеев**, д.ф.м.н., Воронежский государственный университет, Россия, gashid_ganeev@mail.ru
- С.В. Гарнов**, проф. Директор Института общей физики им. Прохорова, Москва, Россия, garnov@kapella.gpi.ru
- К.Г. Гуламов**, акад., Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан, gulamov@uzsci.net
- А. Джурахалов**, д.ф.м.н., BDC Benelux, Бельгия, dzhurakhalov@mail.ru
- А.А. Захидов**, проф., Техасский университет, Даллас, США, zakhidov@utdallas.edu
- Э.М. Ибрагимова**, д.ф.м.н., Институт ядерной физики АН РУз, Узбекистан, ibragimova@inp.uz
- К.К. Кадиржанов**, проф. Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Нур Султан, kadyrzhanov1945@gmail.com
- Д.И. Казаков**, д.ф.м.н., Директор Боголюбовской лаборатории теоретической физики, Дубна, kazakovd@theor.jinr.ru
- Т. Kajino Toshitaka**, проф., Национальная астрономическая обсерватория, Япония, kajino@nao.ac.jp
- С. Кивалов**, Doctor Sc., Государственный университет, Олбани, Нью Йорк, США, skivalov@albany.edu
- А.П. Кузнецов**, д.ф.м.н., Национальный исследовательский ядерный университет, Россия, APKuznetsov@merphi.ru
- Г. Лубатти**, проф. Вашингтонского университета, США, lubatti@uw.edu

Н.Т. огли Мамедов, акад., Директор Института физики Национальной академии Азербайджана, director@physics.ab.az
З.А. Мансуров, проф., Институт проблем горения, Казахстан, ZMansurov@kaznu.kz
С.З. Мирзаев, д.ф.м.н., Академия наук РУз, Узбекистан, mirzaev@web.de
К.М. Мукимов, акад., Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан, kmukimov@mail.ru
Р.А. Муминов, акад., Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан, detector@uzsci.net
Т.М. Муминов, акад., Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан, kholbaev-ik@mail.ru
М.М. Мусаханов, акад., Национальный университет РУз, Ташкент, Узбекистан, yousufmm@list.ru
А.И. Никифоров, д.ф.м.н., Институт физики полупроводников им. Ржанова, Сибирское отделение РАН, nikif@isp.nsc.ru
С. Ниномия, PhD, Университет Яманаши, Япония, sninomiya@yamanashi.ac.jp
Б.Л. Оксенгендлер, д.ф.м.н., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, oksengendlerbl@yandex.ru
В.А. Орлович, акад., Институт физики Национальной Академии наук, Беларусь, v.orlovich@dragon.bas-net.by
В.Я. Панченко, акад., Председатель Chairman of the board RFBR, Москва, Россия, vpanch@rfbr.ru
Л. Реззола, проф., Директор Института теоретической физики, Франкфурт, Германия, rezzolla@itp.uni-frankfurt.de
Л.М. Сабиров, д.ф.м.н., Самаркандский университет, Самарканд, Узбекистан, sabirov@gmail.com
Г.Ф. Смут, проф., Калифорнийский университет, США, <gfsmoot@lbl.gov>
М. Ж. Soileau, проф., вице-президент Научного Университета, Флорида, MJ@ucf.edu
М.Ю. Ташметов, д.ф.-м.н., Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, Узбекистан, mannab@inp.uz
Ф.Ф. Умаров, проф., Казахско-Британский технический университет, Казахстан, farid1945@yahoo.com
Т.Б. Усманов, акад., Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан, timurbek_usmanov@mail.ru
И.Г. Хидиров, д.ф.-м.н., Институт ядерной физики АН РУз, Узбекистан, khidirov@inp.uz
А.М. Шалагин, акад., Институт автоматизации и электрометрии, Новосибирск, Россия, shalagin@iae.nsc.ru
И.А. Щербakov, 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 16.08.2021. Формат 60×84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 7,8. Уч. изд. л. 8,94. Тираж 125. Заказ № 7817952
 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. 1-Tor Kuchasi, Katta Mirobod, 18A. Tel. 90-926-25-26.

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

Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS

Volume 23, Number 1, January-March 2021

Journal is founded in 1957 year

Founder: Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan

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

CONTENTS

F.J. Fattoyev, P.S. Tadjimuratov, N.B. Juraeva. On time evolution of force-free magnetospheres around a slowly rotating compact object	1
S.R. Palvanov, F.R. Egamova, M.I. Mamayusupova, G.S. Palvanova, M.M. Akhmedov. Investigation of isomeric state's excitation in the reactions (γ , n) and (n, 2n) on the ^{81}Br and ^{92}Mo nuclei	8
A.V. Agapov, K.N. Shipulin, V.N. Gaevsky, G.V. Mitsin, B.S. Yuldashev, E.X. Bozorov, A.A. Abduvaliev. Analysis of the dose distribution obtained in the proton irradiation planning system TPN	14
B.T. Abdulazizov, P.J. Baymatov, Sh.T. Inoyatov, A.C. Makhmudov. Factor of spin splitting of electron in InAs quantum well in strong magnetic fields	19
R. Aliev, A.O. Kurbanov, Kh. Izzatillaev. On dynamic characteristics of nonequilibrium charge carriers in silicon wafers	24
F.R. Akhmedzhanov, S.Z. Mirzaev, T.Sh. Mustafaev, G.S. Nuzhdov. Visualization of activation processes in superionic trifluorides LaF_3 in combination spectra of light scattering	31
Sh.T. Khozhiev, I.O. Kosimov, Sh.K. Kuchkanov, S.E. Maksimov, D.M. Murodkobilov, V.M. Rothstein. Mechanism of combinatorial synthesis of sputtered Nb_nO_m cluster ions	37
K.Kh. Saidakhmedov, I. Nuritdinov, M.I. Baydjanov. Investigation of radiation defects in steatite ceramics SK-1 and SNC by the EPR method	42

L.O. Meyliev. Investigation of the conformational properties of propanol by quantum chemical modeling	47
R.M. Abdullaev, M.A. Zakhidova, З.Р. Гиясова. Initial stages of growth of carbon film on the iridium surface at the diffusion of carbon impurity from a volume	52
B.M. Abdurakhmanov, M.Sh. Kurbanov, U.M. Nuraliev, V.M. Rothstein, U.N. Ruziev. Carbothermic synthesis of the silicon carbide nanopowders with using microsilica	57
B.M. Abdurakhmanov, M.Sh. Kurbanov, S.A. Tulaganov, M. Ernazarov, L.S. Andriyko, A.I. Marinin, A.Yu. Shevchenko. Synthesis of highly dispersed amorphous silicon dioxide powders from industrial metallurgical waste	65
B.Sh. Kasimov, Sh.Dj. Akhunov, Sh.M. Akhmedov, D.T. Usmanov Surface ionization of narcotic stimulants in biological samples	75

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
- M.K.S. Bahadirhanov**, acad., Technical University, Tashkent, Узбекистан, bahazeb@yandex.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. Dzhurakhalov**, Prof. BDC Benelux, Belgium, dzhurakhalov@mail.ru
- A.A. Zakhidov**, Prof., University of Texas at Dallas, Dallas, USA, zakhidov@utdallas.edu
- E.M. Ibragimova**, Prof., Institute of Nuclear Physics of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, ibragimova@inp.uz
- K.K. Kadirjanov**, Prof., The Eurasian National University L.N. Gumilyov, Nur Sultan, kadyrzhanov1945@gmail.com
- D.I. Kazakov**, Doctor Sc., Corresponding Member of RAS, Director of Bogoliubov laboratory of theoretical physics, Dubna, kazakovd@theor.jinr.ru
- Toshitaka Kajino**, д-р, проф., National Astronomical Observatory of Japan, kajino@nao.ac.jp
- S. Kivalov**, Doctor Sc., Albany State University of New York, USA, skivalov@albany.edu
- A.P. Kuznetsov**, Doctor Sc., National Research Nuclear University 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
T.M. Muminov, acad., National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, kholbaev-ik@mail.ru
M.M. Musahanov, acad., National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, yousufmm@list.ru
A.I. Nikifirov, Doctor Sc., Rzhhanov 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 Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, oksengendlerbl@yandex.ru
V.A. Orlovich, acad., B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS, Belarus, v.orlovich@dragon.bas-net.by
V.Ya. Panchenko, acad., Chairman of the board RFBR, Moscow, Russia, vpanch@rfbr.ru
L. Rezzolla, Prof., The Director of the Institute of Theoretical Physics, Frankfurt, Germany, rezzolla@itp.uni-frankfurt.de
L.M. Sabirov, Prof., Samarkand University, Uzbekistan, sabirov@gmail.com
G.F. Smoot, Prof., University of California, CIIA, George F Smoot III, <gfsmoot@lbl.gov>
M.J. Soileau, Prof., Vice-President of the University of Florida for Science, MJ@ucf.edu
M.Yu. Tashmetov, Prof., Institute of Nuclear Physics of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, mannab@inp.uz
F.F. Umarov, Prof., Kazakh-British Technical University, Kazakhstan, farid1945@yahoo.com
T.B. Usmanov, acad., Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of UAS, Tashkent, timurbek_usmanov@mail.ru
I.G. Khidirov, Prof., Institute of Nuclear Physics of the UAS, Tashkent, Uzbekistan, khidirov@inp.uz
A.M. Shalagin, acad., Institute of Automation and Electrometry, S.B. R.A.Sc., Novosibirsk, Russia, shalagin@iae.nsc.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 registered 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 16.08.2021. Dimension of paper 60×84¹/₈. Conventional printed sheet 7.8. Calculation publishing sheet 8.94. An edition of 125 copies. Order list № 7817952
 Address of editorial office: Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Academy of Sciences of Uzbekistan, M. Ulugbek region, Dormon street 33, 100125 Tashkent, Uzbekistan
 Tel.: 998-71-262-31-82, +998-90-3251531, Fax: 998-71-262-31-83
 Printed: OOO «Poligrafik Tekhnology»
 Tashkent, 1-Tor Kuchaci, Katta Mirobod, 18A. Tel. 90-926-25-26.

On time evolution of force-free magnetospheres around a slowly rotating compact object

F.J. Fattoyev¹, P.S. Tadjimuratov^{*,2}, N.B. Juraeva²

¹Department of Physics, Manhattan College, 4513 Manhattan College Pkwy, Riverdale, NY 10471, USA

²Ulugh Beg Astronomical Institute, Astronomy st. 33 100052, Tashkent, Uzbekistan

Received 30.01.2021

* Corresponding author: e-mail tajimura@astrin.uz

В этой работе переформулирована структура устойчивости бессиловой магнитосферы вращающейся чёрной дыры, которая обсуждалась в работе [1]. Мы вносим поправки в основные уравнения магнитогидродинамики, написанные автором указанной работы. Показано, что в режиме медленного вращения уравнения (18)-(20) и уравнения Максвелла (B6), (B7), и (B13) в работе [1] содержали неточности. Несмотря на большое количество опечаток в уравнениях в работе [1], наши вычисления показывают, что это не нарушает структуру устойчивости бессиловой магнитосферы, что, в свою очередь, означает, что механизм извлечения энергии посредством устойчивой бессиловой магнитосферы черной дыры может существовать.

Ключевые слова: чёрная дыра, бессиловая магнитосфера, извлечение энергии.

This paper reformulates the stability structure of force-free magnetosphere of a rotating black hole discussed in paper [1]. We do some corrections in the main equations of relativistic magnetohydrodynamics written by this author. It is shown that in a regime of slow rotation, evolution equations (18)-(20) and Maxwell equations (B6), (B7), and (B13) of paper [1] were not written correctly. Although there is a large number of typos in the equations given by [1], our calculations show this does not violate the stability structure of force-free magnetosphere which in its turn means that the energy extraction mechanism via surrounding, stable force-free magnetosphere of a rotating black hole immersed in magnetic field can exist.

Keywords: black hole, force-free magnetosphere, energy extraction.

I. Introduction

It is widely believed that a rotating black hole most likely powers compact astrophysical systems such as active galactic nuclei, gamma-ray bursts, and black hole x-ray binaries. Theoretical arguments support an idea that when a supermassive black hole with a mass greater than which is thought to exist at the center of most of galaxies in the Universe accretes material, a substantial fraction of the gravitational binding energy of the infalling matter can be radiated away (see [2], for review). The mechanism for removing black hole spin energy was proposed by [3] which is one of the more plausible theories of energy

extraction. In that paper they imagined that as a black hole accretes, it would inevitably trap some net magnetic flux due to accreted field lines with connections to infinity. There would then be an approximately time-steady magnetic field configuration with field lines embedded in the black hole's event horizon, even while their far ends close at very large distance from the black hole, the enforced rotation of space-time due to the black hole spin would then drive an MHD wind. A number of extensive simulations of the energy extraction also exist, such as [4, 5]

There are several issues regarding this model that whether this mechanism physically is allowed to

work. Some of the unresolved or physically not fully understood problems in recent days are the nature of the load in the Blandford-Znajek model, the causality and stability of a force-free magnetosphere, global current closure, and the role of boundary conditions on the channels through which the extracted energy is released. One of the first issues was raised by [6]: whether the black hole event horizon and plasma far from the black hole could be in causal contact. They argued that, though the plasma density is taken to be negligible in the usual formulation of the Blandford-Znajek mechanism, it can not be literally equal to zero. They have shown that there would inevitably be a surface surrounding the event horizon within which the inward velocity of the plasma would be greater than the fast magnetosonic speed, and no signal carrying energy or information could propagate outward across that surface. Later [7] analyzing force-free waves and black hole magnetosphere causality concluded that charge and current perturbations cannot be transported along the fast-mode characteristics in the force-free limit.

A major components of the active galactic nuclei engine is thought to be a magnetosphere surrounding supermassive black holes [8, 9, 10, 11]. The question that whether such black holes can communicate stresses to a distant load via a surrounding, force-free magnetosphere, and whether such structures are stable has been studied recently by [1]. It was shown by [2] that the conclusive results of [1] fail when one deeply discuss them. According to [1] fast wave can propagate at the speed of light with which means lightlike plane wave solutions can attain a longitudinal polarization. This was in controversy with simulations of Komissarov on polarization information [13, 14]. By studying the global physical properties of a force-free degenerate electrodynamics he tried to resolve this controversy and it was shown that force-free fast waves are not able to propagate changes in $E_{||}$.

It is worth noting that alternative models of energy extraction from black holes also exist, such as the so called magnetic Penrose process [15, 16, 17]. It is the generalization of a Penrose process taking into account the magnetic field of the central object. So-called moderate regime of MPP is realized when the charged infalling particle decays into charged fragments and this regime of MPP has a direct analogy to Blandford-Znajek mechanism [16]. There is also an ultra-efficient regime of the MPP which arises when

the infalling particle is neutral and it splits into charged fragments. This regime might serve as a plausible explanation of the extragalactic high-energy component of cosmic radiation [15].

Studying the second part of the paper of [1] we have found many mathematical typos in the set of Maxwell equations, and force free condition in open form (Appendix B of [1]). The investigation on spacetime-driven evolution of a force-free magnetosphere thus could bring to inaccurate results. Following this paper we reformulate all formulae given by this author and try to obtain more exact solution of evolution equations.

The paper is organized as follows. First of all, in Section 2 the azimuthal magnetic potential is determined using vacuum solution of general relativistic Maxwell equations. Then in the force-free constraint it is found the evolution equation for the electromagnetic field. Using expansion method the solution of general relativistic evolution equations are and at least in Section 3 some concluding remarks are given.

Throughout, we use a space-like signature as $(-, +, +, +)$ and a system of units.

II. Spacetime driven evolution of a force-free magnetosphere

Consider a compact gravitating object, initially nonrotating and having static axially symmetric magnetic field. The exterior gravitational field of the compact object is described by the background metric (30). Suppose that initially magnetic field is defined by the vacuum solution of Maxwell equations (32)–(39) which is given by the vector potential $A_a \{0, 0, 0, A_\phi\}$.

By definition the magnetic field measured by an observer with four velocity u_a is $B^a = -1/2 \eta^{a\mu\nu} u_\mu F_{\nu\lambda}$, where $\eta^{a\mu\nu}$ is pseudotensorial expression for Levi-Civita symbol, $F_{\mu\nu} = A_{\nu,\mu} - A_{\mu,\nu}$ is the tensor of electromagnetic field. In the case of axial symmetry, the poloidal magnetic field measured by the proper observer in the metric (30) can be expressed through azimuthal component of the vector potential as

$$B_p^{\hat{r}}(t, r, \theta) = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \partial_\theta A_\phi = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{r^2} b_\ell(t, r) P_\ell(\cos\theta), \quad (1)$$

where the useful relation (equation (A2) of [18]) for

the angular derivatives of the Legendre function P_ℓ has been used.

$$\begin{aligned} B_p^{\hat{\theta}}(t, r, \theta) &= -\frac{N}{r \sin \theta} \partial_r A_\phi = \\ &= \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{1}{r} \frac{N \sin \theta}{\ell(\ell+1)} \partial_r (b_\ell(t, r)) \partial_\theta P_\ell(\cos \theta), \\ \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta [\sin \theta \partial_\theta (P_\ell(\cos \theta))] &= -\ell(\ell+1) P_\ell(\cos \theta). \end{aligned} \quad (2)$$

$$(3)$$

Then the Maxwell equations for nonvanishing component of vector potential (39) will take form

$$r^2 \partial_r (N^2 \partial_r A_\phi) + \sin \theta \partial_\theta \left(\frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta A_\phi \right) = 0. \quad (4)$$

By using the expansion of vector potential in Legendre function for the dipolar case (when $\ell=1$) and introducing a new variable $A_\phi = r^2 F \sin^2 \theta$ one can show that equation (4) takes form Eq. (87) of [18]).

$$\frac{d}{dr} \left[N^2 \frac{d}{dr} (r^2 F) \right] - 2F = 0, \quad (5)$$

which has a solution given by

$$A_\phi(r) = F r^2 \sin^2 \theta = \frac{3\mu r^2}{8M^3} \left[\ln N^2 + \frac{2M}{r} \left(1 + \frac{M}{r} \right) \right] \sin^2 \theta \quad (6)$$

and reduces to a flat spacetime solution for a dipole with magnetic moment μ , i.e.

$$\lim F(r) = \frac{\mu}{r^3}. \quad (7)$$

It is necessary to underline that in paper [1] the solution for $A_\phi = (B/2)r^2 \sin^2 \theta$ does not satisfy to the Maxwell equations ((B6) – (B9) of [1]).

Imagine now that the state of the gravitating object is perturbed adiabatically, such that it slowly acquires angular momentum and the spacetime could be described by the metric (30). From equation (42) it is clear that the azimuthal current $\left(J^{\hat{\phi}} + \frac{\omega r \sin \theta}{N} J^{\hat{t}} \right)$ is of order $O(a^2)$ and that to the second order in a the force-free condition (40 and 41) reduce to

$$J^{\hat{r}} = -\frac{1}{Nr} \left(\frac{\partial_\theta A_\phi}{\partial_r A_\phi} \right) J^{\hat{\theta}} = -Y(r) \cot \theta J^{\hat{\theta}}, \quad (8)$$

$$E^{\hat{\theta}} = \frac{1}{Nr} \left(\frac{\partial_\theta A_\phi}{\partial_r A_\phi} \right) E^{\hat{r}} = Y(r) \cot \theta E^{\hat{r}}, \quad (9)$$

where

$$\begin{aligned} Y(r) &= \frac{r}{NM} \left[\ln N^2 + \frac{2M}{r} \left(1 + \frac{M}{r} \right) \right] \times \\ &\times \left[\frac{r}{M} \ln N^2 + \frac{1}{N^2} + 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

From equations (32), (35) and (9) one can get the evolution equation for the toroidal magnetic field

$$\begin{aligned} \frac{\partial B^{\hat{\phi}}}{\partial t} &= -\frac{N}{r} \left(r N E^{\hat{\theta}} \right)_{,r} + \frac{N}{r} Y^{-1}(r) \left(\tan \theta E^{\hat{\theta}} \right)_{,\theta} - \\ &- \frac{9a N \mu}{2M^2 r^3} \left[\ln N^2 + \frac{2M}{r} \left(1 + \frac{M}{r} \right) \right] \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (11)$$

From equations (37), (38) and (8), (9) we obtain a differential equation for the electric field $E^{\hat{\theta}}$.

$$\begin{aligned} \left\{ \left(1 + Y^{-2}(r) \tan^2 \theta \right) \right\} \frac{\partial^2 E^{\hat{\theta}}}{\partial t^2} + \frac{N}{r} \left[r N \left(\partial_r B^{\hat{\phi}} \right) \right]_{,r} - \\ - \frac{N}{r \cos \theta} Y^{-1}(r) \left[\sin \theta \left(\partial_r B^{\hat{\phi}} \right) \right]_{,\theta} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Then in the force-free magnetosphere the equation of the continuity of the electric charge $J^{\hat{a}}_{;a}$ is given by

$$\partial_t J^{\hat{t}} + \frac{N}{r^2} \partial_r (r^2 N J^{\hat{r}}) + \frac{N}{r \sin \theta} \partial_\theta (\sin \theta J^{\hat{\theta}}) = 0. \quad (13)$$

Linearizing equation (39), one can derive wave equation for the perturbation of the vector potential δA_ϕ

$$\begin{aligned} \partial_t^2 \delta A_\phi - N^2 \partial_r (N^2 \partial_r \delta A_\phi) - \frac{N^2 \sin \theta}{r^2} \partial_\theta \left(\frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta \delta A_\phi \right) = \\ = 4\pi N^2 r \sin \theta \left(J^{\hat{\phi}} + \frac{\omega r \sin \theta}{N} J^{\hat{t}} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

where the right hand side of the equation is proportional to a^2 and is negligible in our approximation.

Define now the dimensionless time $\tau = t/2M$. Near the horizon, the dimensionless variable $x = N^2$ is

small and equation (12) can be solved using perturbation approach. It is necessary to underline the force-free approximation could be violated in the region very close to the event horizon i.e. when x is quite small and plasma inertia and gravity start becoming important for the particle's dynamics. However as it was mentioned in [19] that it is possible to effectively extend the domain of the validity of the force-free approximation almost up to the horizon.

Near the horizon the ratio

$$\lim_{r \rightarrow 2M} \left[\ln N^2 + \frac{2M}{r} \left(1 + \frac{M}{r} \right) \right]^{-1} \times \left[\frac{r}{M} \ln N^2 + \frac{1}{N^2} + 1 \right] = \left(\frac{1}{xb} + 1 \right) \quad (15)$$

may play a significant role, where $b = \ln(x) + 3/2$. It is clear that at a some fixed point $r = 2M(1+x)$, function $F(r) = (3\mu b)/(8M^3)$ varies slowly with x , and one may choose it to be $F = \text{const} < 0$. We suppose that the solution can be expanded as series

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{\hat{\theta}} &= \sum_n f_n(\tau) x^n P_l^m(\cos\theta) \approx \\ &\approx (f_0(\tau) + f_1(\tau)x) 3\cos\theta \sin\theta + O(x^2) \end{aligned} \quad (16)$$

with f_n as unknown functions, where for our purpose we choose $l = 2, m = 1$. Then the evolution equations (12) and (11) take more simple form

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{B}^{\hat{\phi}}}{\partial t} &= -\frac{1}{2M} \times \\ &\times \left(\tilde{E}^{\hat{\theta}} + x \tilde{E}_{,x}^{\hat{\theta}} - \frac{1}{b} \tilde{E}^{\hat{\theta}} - x \tilde{E}^{\hat{\theta}} + \frac{Fa}{M} 3\sin\theta \cos\theta \right), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}^{\hat{\theta}}}{\partial t^2} + \frac{1}{4M^2} \left\{ \begin{aligned} &-\tilde{E}^{\hat{\theta}} - 3x \tilde{E}_{,x}^{\hat{\theta}} + \\ &+ 3x \tilde{E}^{\hat{\theta}} + \frac{1}{b} (2-3x) \tilde{E}^{\hat{\theta}} + \\ &+ \frac{2x}{b} \tilde{E}_{,x}^{\hat{\theta}} - \frac{1}{b^2} \tilde{E}^{\hat{\theta}} + \\ &+ \frac{Fa}{M} 3\sin\theta \cos\theta \left(3x - 1 + \frac{1}{b} \right) \end{aligned} \right\} = 0, \quad (18)$$

where $E^{\hat{\theta}} = N^{-1} \tilde{E}^{\hat{\theta}}$ and $B^{\hat{\phi}} = N^{-1} \tilde{B}^{\hat{\phi}}$ are new variables. In the above equations we neglected all small terms which depend on x^2 and have used the assumption (16).

Hereafter we assume that the specific angular momentum changes with time as $a(\tau) = a_0(1 - e^{-\tau/T})$, where the dimensionless parameter $\tau = t/2M$ is introduced, T is the timescale in units of $2M$.

To zeroth order we have

$$E^{\hat{\theta}} = 3f_0(\tau) \cos\theta \sin\theta, \quad (19)$$

where function f_0 and the toroidal magnetic field are governed by the following equations

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial \tau^2} - \left(1 - \frac{2}{b} + \frac{1}{b^2} \right) f_0 - \left(1 - \frac{1}{b} \right) \frac{Fa}{M} = 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial B^{\hat{\phi}}}{\partial \tau} = -N \left(f_0 \left(1 - \frac{1}{b} \right) + \frac{Fa}{M} \right) 3\sin\theta \cos\theta, \quad (21)$$

which is found from the equations (17) and (18). From these equations one can see that in contrast to the results of [1] (see their equation (23)), there is no additional $-2M$ term in the denominator on the right hand side and the equation itself is rather complex. To zeroth order the solution of function f is

$$\begin{aligned} f_0(\tau) &= \frac{-Fa_0 b (T^2 - 1) b^2 - 2T^2 b + T^2}{M(b-1) [(T+1)b - T] [(T-1)b - T]} - \\ &- \frac{T^2 (b-1)^2 e^{-\tau/T} + b^2 e^{(1-b)\tau/b}}{M(b-1) [(T+1)b - T] [(T-1)b - T]}, \end{aligned} \quad (22)$$

which satisfies the initial conditions $E^{\hat{\theta}} = \partial_{\tau} E^{\hat{\theta}} = 0$ at time $\tau = 0$. Here we have to mention that near the horizon F takes negative values (see Fig. 1). To first order from the equation (18) we obtain

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial \tau^2} + \left(1 - \frac{1}{b} \right) (3f_0 - 4f_1) - \frac{1}{b^2} f_1 + \frac{3Fa}{M} = 0, \quad (23)$$

which has the solution (see Fig. 1).

$$\begin{aligned} f_1(\tau) &= 3b^3 Fa_0 \left\{ \begin{aligned} &bT^2(3b-2)e^{-\tau/T} - \\ &(4b^2T^2 - b^2 - 4T^2b + T^2)e^{-\tau+1/b} - \\ &-(b^2(1-T^2) + T^2(2b-1))e^{(1-2b)\tau/b} \end{aligned} \right\} \times \\ &\times \{ M(3b-2)(T^2(b-1)^2 - b^2)(T^2(b-1)^2 - b^2) \}^{-1} \end{aligned} \quad (24)$$

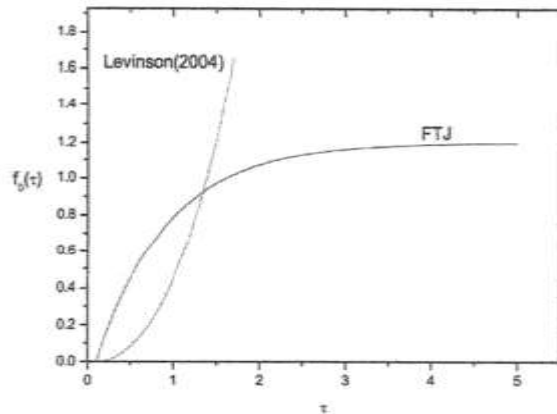


Figure 1. Zeroth order of the evolution of expansion function $f(\tau, x)$ with time, where for convenience the mass and momentum, are taken to be unit, for $x = 0.001$, $T = 0.01$, and angular momentum is taken to be $a_0 = 0.7$.

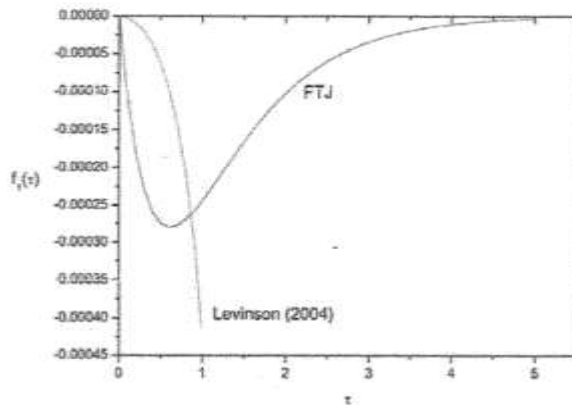


Figure 2. First order of the evolution of expansion function $f(\tau, x)$ with time, where for convenience the mass and momentum, are taken to be unit, for $x = 0.001$, $T = 0.01$, and angular momentum is taken to be $a_0 = 0.7$.

It is clear from the behavior of functions $f_0(\tau)$ and $f_1(\tau)$ that at the initial time $f_1(\tau)$ is very small compared to $f_0(\tau)$, and is evolving very slow with time.

At first, $f_1(\tau)$ grows up exponentially with negative value then, suddenly the evolution falls down to zero which means after that time the above solution is no longer valid. Note in contrast to results of [1], evolution of electric field is more complex, but despite of complexities the results gives us the steady state solution, i.e. the evolution is adiabatic and higher orders do not give significant contribution. However comparing figures we find that it is not clearly shown in [1] that the evolution really reaches the steady point.

Neglecting first order terms for toroidal magnetic field to zeroth order using equation (21) and expansion function (22) one can obtain

$$B_0^{\phi}(\tau) = \frac{Na_0b^2F\left[\frac{b}{b-1}\left(1-e^{-(b-1)\tau/b}\right)-T\left(1-e^{-\tau/T}\right)\right]}{M(bT-b-T)(bT+b-T)} \times 3\sin\theta\cos\theta, \quad (25)$$

which evolves adiabatically with time (see Fig. 2).

To zeroth order there is no contribution to the poloidal currents, but to the first order near the rotation axis, that is at small angles using equations (11), (12), (37) and relation (9) we find

$$j_1^r = -\frac{3a_0b^2F\cos^2\theta\left(\frac{b}{b-1}e^{(1-b)\tau/b}-Te^{-\tau/T}\right)}{8\pi M^3(bT-b-T)(bT+b-T)}x. \quad (26)$$

It is clear that poloidal current initially generated everywhere in space as shown by [20], that is equal to

$$j^r(\tau=0) = \frac{3a_0b^2F\cos^2\theta}{8\pi M^3(b-1)(bT+b-T)}x. \quad (27)$$

But for toroidal currents one can find from (36) that to zeroth order it is equal to

$$j_0^{\phi} = \frac{3f_0\sin\theta\cos\theta}{4\pi M}, \quad (28)$$

and to first order

$$j_1^{\phi} = \frac{3bf_0 + (1+b/4)f_1}{4\pi M} \times 3x\sin\theta\cos\theta. \quad (29)$$

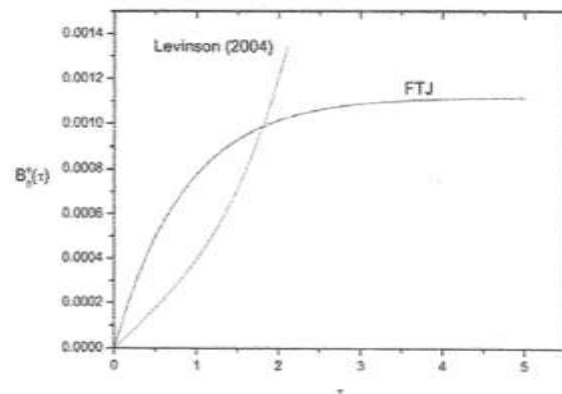


Figure 3. Evolution of toroidal magnetic field with time to zeroth order near the equatorial plane at $\theta=0.01$ radian, where for convenience the mass and momentum, are taken to be unit, for $x=0.001$, $T=0.01$, and angular momentum is taken to be $a_0=0.7$.

The above solutions are rather different from solutions given by [1], for example, there is an additional term M/π in equations (26), (27), which should be in the current expressions in order to have correct units. Though the evolution equations are also different, and rather complicated than that presented in the paper by Levinson, but this does not cause to break the evolution structure and one can ensure that in some early times the toroidal magnetic field evolves close to its steady state value. The above results confirm that the black hole magnetosphere is stable, despite the lot of typos observed in the paper [1].

III. Conclusion

In this paper it was shown that Maxwell equations (B6), (B7), the homogeneous Maxwell equation (B13) and the force-free condition (B14-B17) of [1] to the second order in $O(a^2)$ do not coincide with equations obtained by us. It may cause to obtain inaccurate results on the stability structure formulation. It is also not clear from the solutions in paper [1] that poloidal electric field and toroidal magnetic field are evolving adiabatically with time (solutions show us exponentially growth with time). Obtaining more accurate solutions we can conclude that in fact poloidal electric field and toroidal magnetic fields grow adiabatically. We reformulated all formulae obtained by this author and conclude that although the results are rather different, but this does not violate the stability structure, i.e. after sometime the toroidal magnetic field and the charge density j^i evolve to their steady state solution. The above suggestion confirm that the black hole magnetosphere is stable [21].

Acknowledgements. This research is supported in part by grants Va-FA-F-2-008 and MRB-AN-2019-29 of the Uzbekistan Ministry for Innovative Development.

Appendix. Electrodynamics equations of force-free magnetosphere

In a coordinate system (ct, r, θ, ϕ) the geometry of spacetime around "slowly rotating" gravitating object is described by

$$ds^2 = -N^2 dt^2 + N^{-2} dr^2 - 2\omega(r) r^2 \sin^2 \theta dt d\phi + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2 \theta d\phi^2, \quad (30)$$

where $N = 1 - 2M/r$ is the lapse function and $\omega(r)$ can be interpreted as the angular velocity of a free falling (inertial) frame and is also known as the Lense-Thirring angular velocity.

The radial dependence of ω is

$$\omega(r) = \frac{d\phi}{dt} = -\frac{g_{0\phi}}{g_{\phi\phi}} = \frac{2J}{r^3}, \quad (31)$$

where $J = aM$ is the total (a is the specific) angular momentum of metric source with mass M as measured from infinity.

Maxwell equations are

$$N \sin \theta (r^2 B^r)_{,r} + r (\sin \theta B^{\theta})_{,\theta} + r B^{\phi}_{,\phi} = 0, \quad (32)$$

$$(r \sin \theta) \frac{\partial B^r}{\partial t} = N \left[E^{\theta}_{,\phi} - (\sin \theta E^{\phi})_{,\theta} \right] - (\omega r \sin \theta) B^r_{,\phi}, \quad (33)$$

$$\left(\frac{r \sin \theta}{N} \right) \frac{\partial B^{\theta}}{\partial t} = -E^r_{,\phi} + \sin \theta (r N E^{\phi})_{,r} - \left(\frac{\omega r \sin \theta}{N} \right) B^{\theta}_{,\phi}, \quad (34)$$

$$\left(\frac{r}{N} \right) \frac{\partial B^{\phi}}{\partial t} = - (r N E^{\theta})_{,r} + E^r_{,\theta} + \sin \theta (\omega r^2 B^r)_{,r} + \frac{\omega r}{N} (\sin \theta B^{\theta})_{,\theta}, \quad (35)$$

and

$$N \sin \theta (r^2 E^r)_{,r} + r (\sin \theta E^{\theta})_{,\theta} + r E^{\phi}_{,\phi} = 4\pi r^2 \sin \theta J^i, \quad (36)$$

$$N \left[(\sin \theta B^{\theta})_{,\theta} - B^{\theta}_{,\phi} \right] - (\omega r \sin \theta) E^r_{,\phi} = (r \sin \theta) \frac{\partial E^r}{\partial t} + 4\pi N r \sin \theta J^r, \quad (37)$$

$$B^r_{,\phi} - \sin \theta (r N B^{\theta})_{,r} - \left(\frac{\omega r \sin \theta}{N} \right) E^{\theta}_{,\phi} = \left(\frac{r \sin \theta}{N} \right) \frac{\partial E^{\theta}}{\partial t} + 4\pi r \sin \theta J^{\theta}, \quad (38)$$

$$\begin{aligned} & (N r B^{\theta})_{,r} - B^r_{,\theta} + \sin \theta (\omega r^2 E^r)_{,r} + \frac{\omega r}{N} (\sin \theta E^{\theta})_{,\theta} = \\ & = \left(\frac{r}{N} \right) \frac{\partial E^{\phi}}{\partial t} + 4\pi r J^{\phi} + \frac{4\pi \omega r^2 \sin \theta}{N} J^i \end{aligned} \quad (39)$$

The force-free condition $F_{\mu\nu} J^{\nu} = 0$ in the axial symmetric magnetosphere will take form

$$N E^r J^r + N E^{\theta} J^{\theta} - \frac{1}{r \sin \theta} (\partial_t A_{\phi}) \left(J^{\phi} + \frac{\omega r \sin \theta}{N} J^i \right) = 0, \quad (40)$$

$$N^{-1}(\partial_t A_\phi)J^i + (\partial_r A_\phi)NJ^r + \frac{1}{r}(\partial_\theta A_\phi)J^\theta = 0, \quad (41)$$

$$N^{-1}E^r J^i + \frac{1}{r\sin\theta}(\partial_r A_\phi)\left(J^\phi + \frac{\omega r\sin\theta}{N}J^i\right) + \frac{1}{N}B^\phi J^\theta = 0 \quad (42)$$

References

- [1] A. Levinson. *ApJ* **608**, 411 (2004).
- [2] M.J. Rees. *Black holes and relativistic stars*. Ed. R.M. Wald, (Chicago University Press, Chicago, p.83,1998).
- [3] R.D. Blandford and W.L. Znajek. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **179**, 433 (1977).
- [4] S. Koide, K. Shibata, T. Kudoh, and D.L. Meier. *Science* **295**, 1688 (2002).
- [5] S. Koide, *Phys. Rev. D* **67**, 104010 (2003).
- [6] B. Punsly and F.V. Coroniti. *ApJ* **350**, 518 (1990).
- [7] B. Punsly. *ApJ* **583**, 842 (2003).
- [8] R. Wald. *General relativity* (University of Chicago Press, Chicago, 1984).
- [9] A.R. King, J.P. Lasota and W. Kundt. *Phys. Rev. D* **12**, 3037 (1975).
- [10] V. Karas. *Phys. Rev. D* **40**, 2121 (1989).
- [11] R.D. Blandford. *PThPS* **143**, 182 (2001).
- [12] B. Punsly. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **612**, L41 (2004).
- [13] S.S. Komissarov. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **326**, L41 (2001).
- [14] S.S. Komissarov. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **350**, 427 (2004).
- [15] A. Tursunov, N. Dadhich. *Universe* **5**, 125 (2019).
- [16] N. Dadhich, A. Tursunov, B. Ahmedov, Z. Stuchlik. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **478**, 89 (2018).
- [17] A. Tursunov, M. Kološ, Z. Stuchlik, D.V. Gal'tsov. *ApJ* **861**, 2 (2018).
- [18] T. Naito and Ya. Kojima. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **266**, 597 (1994).
- [19] D.A. Uzdensky, *ApJ* **603**, 652 (2004).
- [20] A. Levinson, *astro-ph/0502346 v1* (2005).
- [21] V.S. Beskin and I.V. Kuznetsova. *Nuovo Cimento B* **115**, 795 (2000).
- [22] L. Rezzolla, B.J. Ahmedov and J.C. Miller, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **322**, 723 (2001); Erratum **338**, 816 (2003).
- [23] L. Rezzolla, B.J. Ahmedov., *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **352**, 1161 (2004).
- [24] L. Rezzolla, B.J. Ahmedov, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **459**, 4144 (2004).
- [25] I. Wasserman and S.L. Shapiro, *ApJ* **265**, 1036 (1983).

Секин айланувчи компакт объектнинг атрофида кучдан холи магнитосферанинг вақт эволюцияси

Ф.Ж. Фаттоев¹, П.С. Таджимуратов², Н.Б. Жураева²

¹Department of Physics, Manhattan College, 4513 Manhattan College Pkwy, Riverdale, NY 10471, USA

²ЎзР ФА Астрономия институти, Астрономия кўч. 33, 100052 Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу ишда [1] мақолада муҳокама қилинган айланувчи қора ўра кучдан холи магнитосферасининг турғунлик структураси қайта формаллаштирилди. Биз юқоридаги иш муаллифи ёзган магнитогидродинамиканинг асосий тенгламаларини тўғирладик. Секин айланиш режимида [1] ишдаги (18)–(20) тенгламалар ҳамда (B6), (B7) ва (B13) Максвелл тенгламаларида хатоликлар борлиги кўрсатилди. Тенгламаларда кўп сонли хатоликлар мавжудлигига қарамай, бизнинг ҳисоб-китобларимиз кўрсатишича, кучдан холи магнитосферанинг турғунлик структураси бузилмайди, бу эса, ўз навбатида, қора ўрадан уни ўраб турувчи турғун кучдан холи магнитосфера орқали энергия олиш механизми мавжуд бўла олишини аниқлатади.

Калит сўзлар: қора ўра, кучдан холи магнитосфера, энергия олиш.

Исследование возбуждения изомерных состояний в реакциях (γ, n) и $(n, 2n)$ на ядрах ^{81}Br и ^{92}Mo

С.Р. Палванов¹, Ф.Р. Эгамова¹, М.И. Мамаюсупова¹, Г.С. Палванова¹, М.М. Ахмедов²

¹Физико-технический институт АН РУз, ул. Ч. Айтматова 26, 100084, Ташкент, Узбекистан

²Ургенчский государственный университет, Аль Хорезмий 110, 220100, Ургенч, Узбекистан

Получена 28.05.2021

* Corresponding author: e-mail: feruza.egamova90@gmail.com, Phone: +998 97 701 1728, Fax: +998 94 616 1728

Методом наведенной активности измерены сечения образования изомерных состояний в реакциях (γ, n) и $(n, 2n)$ на ядрах ^{81}Br . Получены энергетические зависимости изомерного отношения выходов реакций (γ, n) в области энергий 14–35 МэВ с шагом 1 МэВ. С помощью программного пакета TALYS-1.6 рассчитаны сечения реакций $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91\text{m}}\text{Mo}$ в области энергий 12–21 МэВ. Результаты экспериментов сравниваются с данными других работ и расчетом TALYS-1.6.

Ключевые слова: ядерные реакции, изомерные отношения, тормозное излучение, радиоактивность, сечение, активность, изомер, ядро.

The cross sections for the formation of isomeric states in the reactions (γ, n) and $(n, 2n)$ on the ^{81}Br nuclei were measured by the induced activity method. The energy dependences of the isomeric ratio of the yields of reactions (γ, n) in the energy range of 14–35 MeV with a step of 1 MeV are obtained. The TALYS-1.6 software package was used to calculate the $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91\text{m}}\text{Mo}$ reaction cross sections in the energy range 12–21 MeV. The experimental results are compared with the data of other works and the TALYS-1.6 calculation.

Keywords: nuclear reactions, isomeric ratios, bremsstrahlung, radioactivity, cross section, activity, isomer, nucleus.

1. Введение

Исследования возбуждения изомерных состояний в различных ядерных реакциях имеют фундаментальное и прикладное значения. Изомерные отношения, т.е. отношения выходов и сечений реакций образования остаточных ядер в изомерном и основном состояниях, зависят от спина ядра-мишени и вносимого углового момента, который определяется массой и энергией бомбардирующей частицы, а также механизмом реакции, свойствами возбужденных состояний как в непрерывной, так и в дискретной областях [1–5]. Таким образом, по данным об изомерных отношениях исследуются механизмы ядерных реакций и статистические свойства возбужденных состояний атомных ядер. Важное значение имеет изучение образования изомерных

состояний ядер в ядерных реакциях с различными бомбардирующими частицами, которые позволяют получать сведения о механизмах ядерных реакций и о свойствах возбужденных состояний атомных ядер.

Особенно интересным является изучение ядерных реакций типа $(n, 2n)$ и (γ, n) на ядрах с $74 \leq A \leq 92$. В этой области наблюдается ядерная деформация вытянутого типа. Ядра ^{81}Br и ^{92}Mo с количеством нейтронов 50 находятся в этой области и являются объектом активного исследования как структуры уровней, так и изомерных соотношений в реакциях $(n, 2n)$ и (γ, n) [6].

Сечения и изомерные отношения реакций типа (γ, n) на ядре ^{81}Br слабо изучены. Имеется всего одна работа [7], посвященная определению сечений образования в области энергий

13–25 МэВ, в которой также определены изомерные отношения выходов реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80\text{m}}\text{Br}$. Изомерные отношения выходов фотоядерных реакций (γ, n) также изучены в работах [8, 9]. В них изомерные отношения выходов определены при фиксированной энергии, при максимальной энергии тормозного излучения 22 МэВ [8], 25 и 35 МэВ [9]. В случае ядра ^{92}Mo экспериментальные данные по изучению сечений возбуждений изомерных состояний в реакции $(n, 2n)$ и (γ, n) в области энергий 14–30 МэВ недостаточны для получения полной картины заселений этих состояний.

В настоящей работе методом наведенной активности исследовано сечение возбуждения изомерных состояний $^{80\text{m}}\text{Br}$ в ядерной реакции $(n, 2n)$ при энергии нейтронов 14.1 МэВ. Определена энергетическая зависимость изомерного отношения выходов реакции типа (γ, n) на ядре ^{81}Br в области энергий 12–35 МэВ с шагом 1 МэВ. Также получены сечения реакций $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91\text{m}}\text{Mo}$.

II. Методика эксперимента

Исследования проводили на нейтронном генераторе НГ-150 Института ядерной физики АН РУз [10]. В качестве исходных экспериментальных данных по реакции (γ, n) служил атлас гамма-спектров радионуклидов, полученных в фотоядерных реакциях в области энергий 10–35 МэВ с шагом 1 МэВ на тормозном γ -пучке бетатрона [11]. Временные режимы, т.е. время облучения, паузы и измерения выбрали в соответствии с периодом полураспада образующихся радионуклидов. В качестве мишени использован NaBr высокой чистоты (99.9%) в природной смеси изотопов брома, прессованный в виде диска с диаметром 20 мм. Каждый образец NaBr помещался между двумя медными фольгами (в случае нейтронного облучения использовали алюминиевую фольгу). Масса образцов составляла 3–5 г.

Нейтронный генератор НГ-150 генерирует потоки быстрых нейтронов с энергиями ~2.4 и 14 МэВ из реакций $\text{D} + \text{d} \rightarrow {}^3\text{He} + n$ или $\text{T} + \text{d} \rightarrow \alpha + n$ при использовании дейтериевых и тритиевых мишеней. При этом потоки нейтронов составляют соответственно $\sim 10^8$ и 10^{10} нейтрон $\cdot$ с $^{-1}$ [10]. Время облучения нейтронным потоком с энергией 14.1 МэВ составляет 30 мин.

Наведенную активность мишеней измеряли на γ -спектрометре фирмы “Canberra”, состоящем из германиевого детектора HPGe (с относительной эффективностью 15% и разрешением для ли-

нии ^{60}Co 1332 кэВ – 1.8 кэВ), цифрового анализатора DSA 1000 и персонального компьютера с программным пакетом Genie 2000 для набора и обработки γ -спектров. Гамма-спектрометр по энергии калибровали с помощью стандартного набора источников: Mn-54, Co-57, Co-60, Cd-109, Ba-133, Cs-137, Eu-152, Pb-210, Am-241. Измерения выполняли в стандартной геометрии, в которой градуировали детектор по эффективности. Гамма-спектры мишеней начинали измерять после паузы 5–60 мин в течение 30–120 мин.

Заселение изомерного и основного уровней идентифицировали по γ -линиям. Спектроскопические характеристики ядер-продуктов реакций (γ, n) и $(n, 2n)$, необходимые для обработки результатов измерений, взяты из [12] и приведены в табл. 1, где I^π – спин и четность уровня, $T_{1/2}$ – период полураспада ядра, I_γ – интенсивность γ -квантов данной энергии на распад, p – коэффициент ветвления γ -перехода.

Таблица 1. Спектроскопические характеристики ядер-продуктов реакции (γ, n) и $(n, 2n)$.

Product nucleus	I^π	$T_{1/2}$	E_γ , keV	I_γ , %	p
$^{80\text{m}}\text{Br}$	5^-	4.42 h	37.0	39.1	1
$^{80\text{g}}\text{Br}$	1^+	17.6 m	616.0	7.20	

Изомерные отношения выходов рассчитывали по формуле [13]:

$$d = \frac{Y_m}{Y_g} = \left[\frac{\lambda_g F_m(t)}{\lambda_m F_g(t)} \left(C \frac{N_g I_m \varepsilon_m}{N_m I_g \varepsilon_g} - p \frac{\lambda_g}{\lambda_g - \lambda_m} \right) + p \frac{\lambda_m}{\lambda_g - \lambda_m} \right]^{-1},$$

где

$$F_m(t) = [1 - \exp(-\lambda_m t_0)] \exp(-\lambda_m t_n) [1 - \exp(-\lambda_m t_c)],$$

$$F_g(t) = [1 - \exp(-\lambda_g t_0)] \exp(-\lambda_g t_n) [1 - \exp(-\lambda_g t_c)],$$

λ_m , λ_g – постоянные распада соответственно изомерного и основного состояний; C – коэффициент, учитывающий просчеты регистрирующей аппаратуры и положение импульсов; N_m , N_g – число зарегистрированных актов распада соответственно изомерного и основного состояний; I – интенсивность γ -квантов данной энергии на распад; ε – эффективность спектрометра; p – коэффициент ветвления γ -перехода; t_0 , t_n , t_c – время облучения, паузы и измерения соответственно. В случае $(n, 2n)$ вместо выражений Y_m/Y_g используются отношения σ_m/σ_g .

В нейтронном генераторе пучок нейтронов является моноэнергетическим, поэтому непосредственно можно измерить изомерные отношения сечений реакций.

III. Результаты и их обсуждение

III.1. Реакция (γ, n)

Полученные экспериментальные изомерные отношения выходов и сечений реакций (γ, n) и ($n, 2n$) на ядре ^{81}Br приведены на рисунке и в табл. 2 и 3. Абсолютная ошибка измерений изомерных отношений выходов определяется статистической погрешностью счетов в фотопике измеряемой γ -линии и эффективностью регистрации γ -излучения.

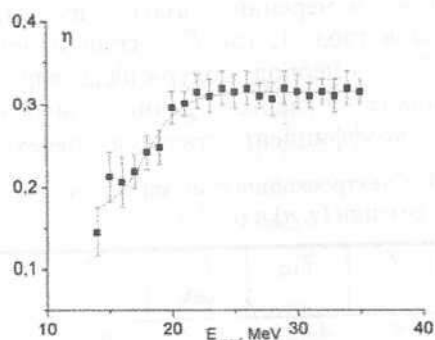


Рисунок. Энергетическая зависимость изомерного отношения выходов реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$.

На рисунке показана энергетическая зависимость изомерного отношения выходов реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$. Как видно из рисунка, значение изомерных отношений выходов $\eta(E_{\gamma\text{max}}) = Y_m / (Y_m + Y_g)$ растет от порога реакции до 20 МэВ. Возможно, это связано с тем, что с ростом энергии увеличивается число каскадных γ -переходов, снимающих возбуждение ядра. При энергии выше 20 МэВ функция $\eta(E_{\gamma\text{max}})$ имеет вид кривой насыщения. Для аппроксимации экспериментальных данных по изомерным отношениям выходов использовали сигмоидальную ("ступенькообразную") функцию Больцмана (сплошная кривая):

$$\eta = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp[(E - E_0) / \Delta E]}, \quad (1)$$

где A_1 , A_2 , E_0 и ΔE — подгоночные параметры, которые определяли методом наименьших квадратов по набору экспериментальных значений. В результате получены следующие значения для ядра ^{81}Br :

$$A_1 = -0.16622 \pm 0.01782; A_2 = 0.31485 \pm 0.00249; \\ E_0 = (17.94 \pm 0.48) \text{ МэВ и } \Delta E = (1.45 \pm 0.30) \text{ МэВ.}$$

В табл. 2 и 3 приведены экспериментальные результаты наших измерений в сравнении с ранее полученными данными. В табл. 2 данные об изомерных отношениях выходов реакций приведены в виде $\eta = Y_m / (Y_m + Y_g)$. Как видно, результаты всех работ по изомерным отношениям для реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$ в диапазоне энергии 15–25 МэВ в пределах погрешностей согласуются. В области энергий возбуждения выше гигантского дипольного резонанса, т.е. в области 25–35 МэВ, энергетическая зависимость изомерных отношений выходов реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$ определена впервые.

Таблица 2. Изомерные отношения выходов реакций $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$.

$E_{\gamma\text{max}}$ или E_γ , МэВ	η	Источник
22	0.32 ± 0.02	[8]
22	0.32 ± 0.01	[7]
25	0.32 ± 0.02	[9]
30	0.32 ± 0.01	[9]
25	0.32 ± 0.02	Наст. работа
30	0.32 ± 0.02	Наст. работа
35	0.32 ± 0.01	Наст. работа

Для получения абсолютных значений сечений реакции использовали метод сравнения выходов и сечений исследуемой и мониторинг реакции [1]. Для мониторинг реакции $^{65}\text{Cu}(\gamma, n)^{64}\text{Cu}$ использовали наиболее современные данные из работы [14], полученные в измерениях на пучке квазимонохроматических фотонов. Полученные значения выходов Y_m реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$ пересчитаны на сечения соответствующих реакций [1].

Экспериментальная зависимость сечений реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$ от граничной энергии тормозных квантов аппроксимировали функцией Лоренца, параметры которой (положение максимума сечения E_m , значение сечения в максимуме σ_m и ширина распределения на половине его высоты Γ) определяли методом наименьших квадратов по набору экспериментальных значений. Параметры аппроксимации и интегральные сечения реакции приведены в табл. 3. Погрешности оценены исходя из статистики зарегистрированных отчетов.

Таблица 3. Сечение реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$.

Реакция	E_m , МэВ	Γ , МэВ	σ_m , мб	σ_{int} , МэВ·мб	E_h , МэВ	Источник
$^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$	17.2 ± 0.1	6 ± 1	75 ± 7	969 ± 331	19	[6]
$^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}^*$	17.28 ± 0.04	5.14 ± 0.24	31	279 ± 17	25	Наст. работа
$^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$	17.28 ± 0.03	5.33 ± 0.17	42 ± 4	410 ± 17	25	Наст. работа
$^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91m}\text{Mo}^*$	17.03 ± 0.04	2.74 ± 0.18	79 ± 4	352 ± 26	21	Наст. работа
$^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91m}\text{Mo}$	16.97	2.54	100	420	18	[6]

Примечание. *Расчет сечений проводили по программе TALYS-1.6. σ_{int} – интегральное сечение реакции, E_h – верхний предел интегрирования.

Для оценки и сравнения экспериментальных результатов нами проведен расчет сечения реакции с помощью программного пакета TALYS-1.6 [15, 16]. Для распределения γ -квантов по энергии $W(E_\gamma, E_{\gamma\text{max}})$ использовали спектр Шиффа [17, 18]. Результаты теоретических расчетов приведены также в табл. 3. Как видно из табл. 3, положения максимума сечения E_m и ширина распределения на половине его высоты Γ в пределах погрешности измерений согласуются между собой. Значения сечения в максимуме σ_m отличаются друг от друга. Наши экспериментальные результаты близки к теоретическим значениям, полученным с помощью пакета программ TALYS-1.6. Интегральные сечения σ_{int} реакций отличаются друг от друга из-за разных значений предела интегрирования и значений сечения в максимуме. Энергетическое положение максимума сечения реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$ в пределах погрешности совпадает с энергией гигантского дипольного резонанса ^{81}Br , определяемой эмпирическим соотношением $E_m = 75 A^{-1/3}$, которое равно 17.3 МэВ.

Область энергии, которая охватывает резонансную форму дипольного поглощения, составляет от порога реакций до 25 МэВ (95% охватывает).

Как видно из табл. 3, информации по параметрам гигантского дипольного резонанса недостаточно для подробного анализа этих реакций. В работе [6] сечение реакции $^{81}\text{Br}(\gamma, n)^{80m}\text{Br}$ определено в интервале энергий 12–20 МэВ, т.е. не охватывает полностью область гигантского резонанса. Поэтому значение ширины гигантского резонанса имеет большое отклонение. Наши результаты по ширине и положению резонанса совпадают в области экспериментальных ошибок с данными работы [6] и с результатами расчета. Значения максимума

сечений отличаются друг от друга. Наши результаты по сечению близки к значениям, полученным с помощью программного пакета TALYS-1.6.

В табл. 3 также приведены данные по сечениям реакций $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91m}\text{Mo}$, которые рассчитаны с помощью программного пакета TALYS-1.6. Здесь также приведены данные работы [6], в которой сечения реакций $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91m}\text{Mo}$ определены в области энергий гамма-квантов, не охватывающей область гигантского дипольного резонанса для этой реакции. Поэтому в этой таблице не приведены параметры гигантского дипольного резонанса для этой работы.

III.2. Реакция $(n, 2n)$

В случае реакции $(n, 2n)$ (табл. 4) данные всех экспериментальных работ в пределах погрешностей измерений согласуются. Здесь также приведены расчетные данные сечения реакции, проведенные с помощью программного пакета TALYS-1.6. Результаты теоретических расчетов для сечений образования изомерных состояний, относительно результатов других работ, несколько занижены.

Для получения абсолютных значений сечений основного и изомерного состояний σ_m и σ_g использовали методы сравнения выходов исследуемой и мониторинной реакции. В качестве мониторинной реакции использовали $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ ($T_{1/2}=15$ ч, $E_\gamma=1368$ кэВ), сечение которой равно: $\sigma_m = 121.57 \pm 0.57$ мбн при $E_n = 14.1$ МэВ [19]. Полученные значения приведены в табл. 4. Исходными данными для этого расчета являются площадь гамма-линии и их ядерно-физические характеристики, которые приведены в табл. 1. и сечения мониторинных реакций.

Абсолютная ошибка изомерных отношений сечений реакций определяется статистической погрешностью счетов в фотопике измеряемой γ -линии, эффективностью регистрации γ -излучения

и ошибкой значений сечений мониторинговых реакций.

Таблица 4. Сечение реакции $^{81}\text{Br}(n,2n)^{80m,g}\text{Br}$.

E_n , МэВ	σ_m , мб	σ_g , мб	Источник
14.0*	615	361	Настоящая работа
14.5*	650	375	Настоящая работа
14.1	737±46	391±47	Настоящая работа
14.1	735±48	381±43	[20]
14.6	763±57	—	[20]
14.1	743±38	—	[21]
14.8	751±47	—	[21]

Примечание. *Расчет сечений проводили по программе TALYS-1.6.

По формуле (1) определено изомерное отношение сечения реакции $(n,2n)$, которое равно: 1.93 ± 0.12 . Этот результат с учетом экспериментальных ошибок совпадает с данными работы [22]: 1.93 ± 0.12 .

Общая схема протекания реакции предполагается следующей: вначале происходит поглощение дипольного γ -кванта на ядре с образованием составного ядра, затем происходит испарение нейтрона с образованием возбужденного состояния конечного ядра. Возбуждение дочернего ядра снимается каскадным испусканием γ -квантов с образованием в итоге основного или изомерного состояния конечного ядра.

Плотность ядерных уровней рассчитывали по формуле Бета-Блоха [4, 23-25], спиновая часть которой имеет вид:

$$\rho(J) = (2J+1) \exp\left[-(J+1/2)^2 / 2\sigma^2\right].$$

Улучшить количественное согласие расчетов с экспериментом удалось при фиксации параметра спинового ограничения σ . При этом удовлетворительное согласие достигается при $\sigma = 2.5\hbar$.

IV. Заключение

Из анализа данных, приведенных в табл. 2 и 3, следует, что экспериментальные исследования возбуждения изомерных состояний в фотоядерных реакциях типа (γ,n) на ядрах ^{81}Br и ^{92}Mo проводили в основном в области энергий 10–25

МэВ, т.е. в области гигантского дипольного резонанса. В области энергий, выше гигантского резонанса, энергетическая зависимость изомерных отношений мало изучена. Благодаря этим исследованиям, можно получить информацию о плотности ядерных уровней и о вкладе прямых процессов в механизм фотоядерных реакций в данной области энергий.

Благодарности. В заключение автор выражает благодарность М. Каюмову и О. Жураву за облучение образцов на нейтронном генераторе, Ж. Рахмонову за помощь в измерениях, С.В. Артемову за полезные обсуждения.

Исследования проводили при поддержке гранта OT-F2-12 Министерства инновационного развития Республики Узбекистан.

Метаданные

Investigation of isomeric state's excitation in the reactions (γ, n) and $(n, 2n)$ on the ^{81}Br and ^{92}Mo nuclei

S.R. Palvanov¹, F.R. Egamova¹, M.I. Mamayusupova¹, G.S. Palvanova¹, M.M. Akhmedov²

¹Physical-technical institute of the Uzbekistan Academy of Sciences, Chingiz Aytmatov Str., 2B, 100084 Tashkent, Uzbekistan

²Urgench State University, Al-Khorezmi str. 110, 220100, Urgench, Uzbekistan

The cross sections for the formation of isomeric states in the reactions (γ, n) and $(n, 2n)$ on the ^{81}Br nuclei were measured by the induced activity method. The energy dependences of the isomeric ratio of the yields of reactions (γ, n) in the energy range of 14–35 MeV with a step of 1 MeV are obtained. The TALYS-1.6 software package was used to calculate the $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91m}\text{Mo}$ reaction cross sections in the energy range 12–21 MeV. The experimental results are compared with the data of other works and the TALYS-1.6 calculation.

Keywords: nuclear reactions, isomeric ratios, bremsstrahlung, radioactivity, cross section, activity, isomer,

Литература (References)

- [1] Yu.P. Gangrskii, A.P. Tonchev, and N.P. Balabanov, Fiz. Elem. Chastits At. Yadra 27, 1043 (1996) [Phys. Part. Nucl. 27, 428 (1996)].
- [2] A.S. Danagulyan, G.H. Hovhannisyan, T.M. Bakhshiyani, R.H. Avagyan, A.E. Avetisyan, I.A. Kerobyan, R.K. Dallakyan. Physics of Atomic Nuclei 78, No.4, 447 (2015).
- [3] J.R. Huizenga, R. Vandenbosch. Phys. Rev. 120, 1305 (1960).
- [4] L.Ya. Arifov, B.S. Mazitov, V.G. Ulanov. Yadernaya fizika 34, 1028 (1981).

- [5] D. Kolev, E. Dobrev, N. Nenov, and V. Todorov, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **356**, 390 (1995).
- [6] V.M. Mazur, Fiz. Elem. Chastits At. Yadra **31**, No.2, 1043 (2000); [Phys. Part. Nucl. (Engl. Transl.) **31**, No.2, 188 (2000)].
- [7] V.M. Mazur, V.S. Bokhinyuk, Z.M. Bigan, I.V. Sokolyuk, Ukrainskiy fizicheskiy zhurnal No.37, 1632 (1992).
- [8] M.G. Davydov, V.G. Magera, and A.V. A.V. Turukhov, Atomic Energy **62**, No.4, 232 (1987).
- [9] S.R. Palvanov, O. Razhabov, Atomic Energy **87**, 533 (1999).
- [10] <http://www.inp.uz>.
- [11] S.R. Polvonov, J. Nucl. Phys. **90**, No.5, 567 (2013).
- [12] R.B. Firestone, V.S. Shirley, C.M. Baglin, Table of isotopes CD-ROM, 8-th Ed. (1996).
- [13] R. Vanska, R. Rieppo, The experimental isomeric cross-sections ratio in the nuclear activation technique. Nucl. Instrum. Methods **179**, 525-532 (1981).
- [14] A.V. Varlamov, V.V. Varlamov, D.S. Rudenko, M.E. Stepanov, Atlas of Giant Dipole Resonances. INDS 394, (IAEA, Vienna, 1999).
- [15] A.J. Koning, S. Hilaire, M.C. Duijvestijn TALYS-1.0. Proc. of the Int. Conf. on Nuclear Data for Science and Technology. Eds. O. Bersillon, F. Gunsing, E. Bauge, R. Jacqmin, S. Leray ND 2007 (Nice, France April 22 -27, 2007). EDP Sciences 211-214 (2008).
- [16] www.talys.eu
- [17] L.I. Schiff Energy-angle distribution of thin target bremsstrahlung. Phys. Rev. **83**, 252-253 (1951).
- [18] O.V. Bogdankevich, F.A. Nikolaev, Methods in Bremsstrahlung Research (New York, Academic Press, 1966).
- [19] H. Vonach, The $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ Cross Section. Nuclear Data Standards for Nuclear Measurements 1991 NEANDC/INDC. Nuclear Energy Agency Organization for Economic co-operation and Development, p.75-77. www.oecd-neo.org/neandc1991-311-u. (1992).
- [20] Z. Liangyong, L. Changlin, F. Kaihong, Some cross-sections of Bromine isotopes induced by 14 MeV neutrons. Annals of Nuclear Energy **36**, 874 (2009).
- [21] Chang-Lin Lan, Activation cross-section measurements for producing short-lived nuclei with 14 MeV neutrons Ge, Pd, Yb. Journal RPCC News Letter **77**, 854 (2008).
- [22] F.I. Hallani, I.F. Ahmed, Journal Applied Radiation and Isotopes **51**, 81 (1999).
- [23] Z.M. Bigan, V.M. Mazur, Z.Z. Topich, Izomernye otnosheniya v reaktsiyakh (γ, n) na tyazhelykh yadrakh. (Riev, 1984). (КИЯИ-64-10).
- [24] A.V. Malyshev, Plotnost' urovney i struktura atomnykh yader (Moskva, Atomizdat, 1969).
- [25] V.M. Mazur, Z.M. Bigan, D.M. Symochko, Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics **37**, 035101 (2010).

^{81}Br ва ^{92}Mo ядролардаги (γ, n) ва $(n, 2n)$ реакцияларда изомер ҳолатларнинг уйғонишини ўрганиш

С.Р. Палванов¹, Ф.Р. Эгамова¹, М.И. Мамаюсупова¹, Г.С. Палванова¹, М.М. Аҳмедов²

¹Ўзбекистон Миллий университети, Университет кўчаси 4, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

²Урганч давлат университети, Х.Олимжон кўчаси 14, 220100, Урганч, Ўзбекистон

Киритилган активлик методи билан ^{81}Br ядрогаги (γ, n) ва $(n, 2n)$ реакцияларда изомер ҳолатлар ҳосил бўлиш кесими ўлчанган. Энергиянинг 14–35 МэВ соҳасида 1 МэВ кадам билан (γ, n) реакция изомер чиқишларининг энергетик боғланиши олинган. TALYS-1.6 дастурлаш пакети ёрдамида 12–21 МэВ энергиялар соҳасида $^{92}\text{Mo}(\gamma, n)^{91\text{m}}\text{Mo}$ реакция кесими ҳисобланган. Тажиба натижалари бошқа иш натижалари ва TALYS-1.6 ҳисоблаш натижалари билан солиштирилади.

Калит сўзлар: ядро реакцияси, изомер нисбатлар, тормозланиш нурланишлар, радиоактивлик, кесим, активлик, изомер, ядро.

Анализ распределения доз, рассчитанных в системе планирования протонного облучения TRN

А.В. Агапов¹, К.Н. Шипулин¹, В.Н. Гаевский¹, Г.В. Мицын¹, Б.С. Юлдашев², Э.Х. Бозоров^{1,2}, А.А. Абдувалиев²

¹ Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980, Дубна, Московская обл., Россия

² Институт ядерной физики АН РУз, пос. Улугбек, ул. У. Гуламова, 1, 100214, Ташкент, Узбекистан

Получена 11.12.2020

* Corresponding author: e-mail erkinbozorov789@mail.ru

Для облучения новообразований, расположенных вблизи жизненно важных радиочувствительных структур и органов необходимо обеспечить точное пространственное совмещение пучка с мишенью в сеансах протонной терапии. Целью работы является сравнение и анализ распределений доз, полученных в программе планирования протонного пучка и измеренных в результате эксперимента с применением радиоохромных пленок в Медико-техническом комплексе (МТК) Лаборатории ядерных проблем (ЛЯП) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ). На первом этапе измерений было определено соответствие степени потемнения пленки от дозы облучения. Для этого из одного листа пленки были вырезаны тринадцать кусочков размером 20×20 мм, которые затем облучали дозами (0; 0.25; 0.5; до 3 Гр). На их основе построена калибровочная кривая и рассчитано уравнение аппроксимации, которое использовано для перевода значений матрицы потемнения облученных пленок в значения поглощенной дозы. Продольный и поперечный спад дозы от уровня 80% до уровня 20% происходит соответственно на глубине 9.2 ± 0.3 мм и на ширине 9.0 ± 0.3 мм.

Ключевые слова: пик Брэгга, протонная терапия, опухоль, радиоохромная пленка, распределение доз, продольный и поперечный спады дозы.

For irradiation of neoplasms located near vital radiosensitive structures and organs, it is necessary to ensure precise spatial alignment of the beam with the target in proton therapy sessions. The aim of this work is to compare the dose distributions obtained in the proton beam planning program and measured as a result of an experiment using radiochromic films. In the first stage of measurements, the correspondence of the degree of film darkening to the radiation dose was determined. For this, thirteen pieces of film, with size 20×20 mm, were cut out from one sheet of film, which were then irradiated with doses (0; 0.25; 0.5; up to 3 Gy). A calibration curve was constructed on the basis of these films, and approximation equation was calculated. This equation is used to convert the values of the darkening matrix of the irradiated films to the values of the absorbed dose. Longitudinal and transverse dose fall-off from 80% to 20% occurs at a depth of 9.2 ± 0.3 mm and a width of 9.0 ± 0.3 mm, respectively.

Keywords: Bragg peak, proton therapy, tumor, radiochromic film, dose distribution, distal and lateral dose fall-off

I. Введение

Уже несколько десятилетий человечество изучает воздействие ионизирующего излучения на ор-

ганизм человека. При этом внимание акцентируется как на положительном, так и отрицательном эффекте, возникающем при его применении. Разрабатываются новые методы, которые позволяют

добиваться максимального лечебного эффекта при снижении отрицательного действия на организм. Улучшается оборудование для проведения лучевой терапии, появляются новые технологии облучения. Большие надежды возлагаются на протонную терапию, с помощью которой можно максимально прицельно подводить высокие дозы излучения к глубоко расположенным опухолям при минимальном повреждении здоровых тканей за счет выделения радиационной дозы на определенном отрезке пробега частиц. Благодаря сравнительно большой массе протоны испытывают лишь небольшое поперечное рассеяние в ткани, а разброс длины их пробега очень мал; пучок можно сфокусировать на опухоль, не внося неприемлемых повреждений в окружающие здоровые ткани. Все протоны заданной энергии имеют совершенно определенный пробег; ничтожное их число превышает это расстояние. Более того, практически вся радиационная доза выделяется в ткани на последних миллиметрах пробега частиц; этот максимум называют брэгговским пиком. Местоположение брэгговского пика зависит от энергии, до которой были разогнаны частицы в ускорителе, эта энергия в большинстве случаев должна находиться в диапазоне от 70 до 250 МэВ. Следовательно, появляется возможность сфокусировать область разрушения клеток протонным пучком в глубине здоровой ткани, окружающей опухоль; ткани, расположенные до брэгговского пика, получают некоторую незначительную дозу. В настоящей статье представлены этапы проверки пространственных распределений дозы, расширенные пики Брэгга, полученные в эксперименте и рассчитанные в результате планирования облучений.

II. Описание объекта и методов исследования

Основной задачей клинической дозиметрии можно считать детальное описание пространственных распределений поглощенной дозы, создаваемой терапевтическим аппаратом. Для каждого типа аппарата, используемого в клинической практике, имеется свой набор измеряемых характеристик и процедур. Общим является тот факт, что дозные распределения должны быть охарактеризованы по трем координатам в абсолютных и относительных величинах [1-3]. Для проведения клинической дозиметрии используются различные типы дозиметров.

Ионизационные камеры дают измерение в

точке и не могут предоставить пространственного распределения, необходимого для контура. Использование термолюминесцентных детекторов, пусть даже небольших размеров, является непростой процедурой при измерении одно- или двумерных дозовых распределений. Также они требуют сложной процедуры обработки. Радиографические пленки также имеют значительные недостатки. Они дают возможность получать пространственное распределение, но чувствительны к дневному свету, нуждаются в проявке, трудно получить абсолютные дозы, нельзя разрезать.

Радиоохромные пленки (РХП) обладают высоким пространственным разрешением и не имеют подобных недостатков. Они могут использоваться для определения абсолютного и относительного значения поглощенной дозы облучения. Радиоохромные пленки пригодны для работы с рентгеновскими лучами, пучками электронов, протонов, ионов, α -частиц и нейтронов, а также могут применяться для измерений, охватывающих широкий диапазон энергий [4-7].

В эксперименте использовали терапевтический пучок протонов с энергией 155 МэВ [8]. Для измерения пространственного распределения дозы в эксперименте была использована радиоохромная пленка (РХП) Gafchromic EBT-3 [9] размером 100×130 мм и толщиной 0.3 мм, состоящая из активного слоя, расположенного между тонкими листами полиэстера. Эта пленка, по данным производителя, позволяет измерить дозу протонного облучения в диапазоне 2 сГр–10 Гр.

Первый этап измерений состоял в определении соответствия степени потемнения РХП от дозы облучения. Для этого из одного листа РХП были вырезаны тринадцать кусочков пленки размером 20×20 мм, которые затем облучали калиброванными дозами (0; 0.25; 0.5; ... до 3 Гр). Пленки располагали перпендикулярно к оси протонного пучка на глубине 12 мм водного эквивалента.

Эксперимент заключался в облучении РХП сформированным протонным пучком, рассчитанным в трехмерной компьютерной системе планирования TPN [10]. Плоскость пленки была отклонена на 5° относительно оси пучка для того, чтобы избежать пролета протонов вдоль чувствительного слоя РХП. Поглощенная доза в изоцентре составляла 3 Гр.

III. Описание и анализ результатов

Полученные в результате эксперимента РХП,

как и калибровочные кусочки, пленки сканировали с разрешением 75 пикселей/дюйм через 48 ч после облучения – период полного потемнения данного типа РХП [11]. Сканирование проводили с помощью сканера HP Officejet 7213 (рис. 1).

Из сканированных данных были считаны зна-

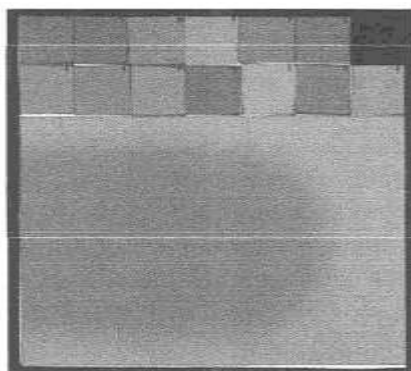


Рисунок 1. Облученные калибровочные кусочки и лист РХП.

чения потемнений в каждой точке и сформирована двумерная матрица данных в программе ImageJ [12-16]. На основе предварительно облученных и отсканированных тринадцати калибровочных пленок построена калибровочная кривая (рис. 2).

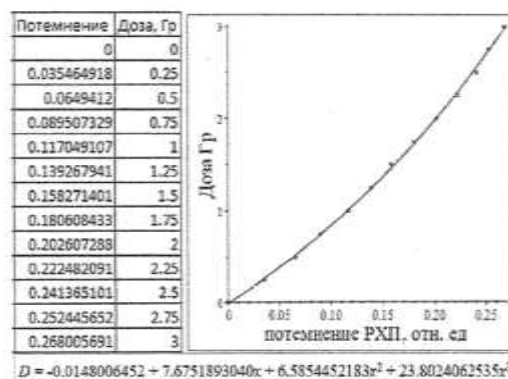


Рисунок 2. Матрица данных калибровочных пленок, калибровочная кривая и уравнение аппроксимации: D – поглощенная доза, x – потемнение

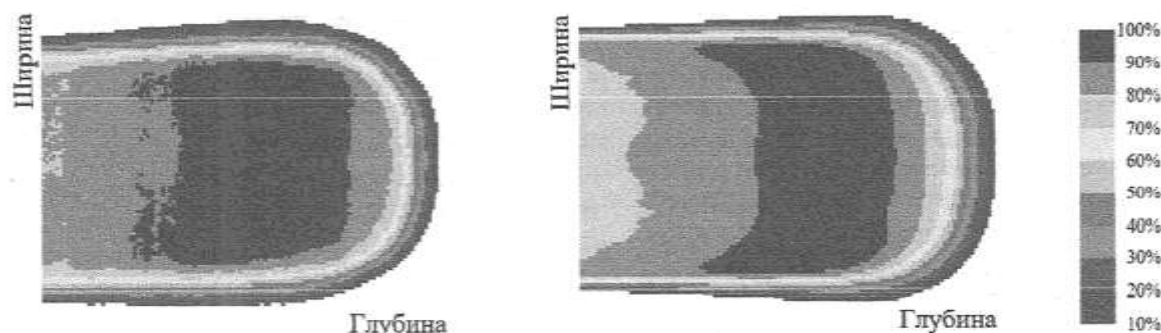


Рисунок 3. Матрицы доз: полученные с помощью РХП (слева) и рассчитанные в результате системы планирования облучения (справа).

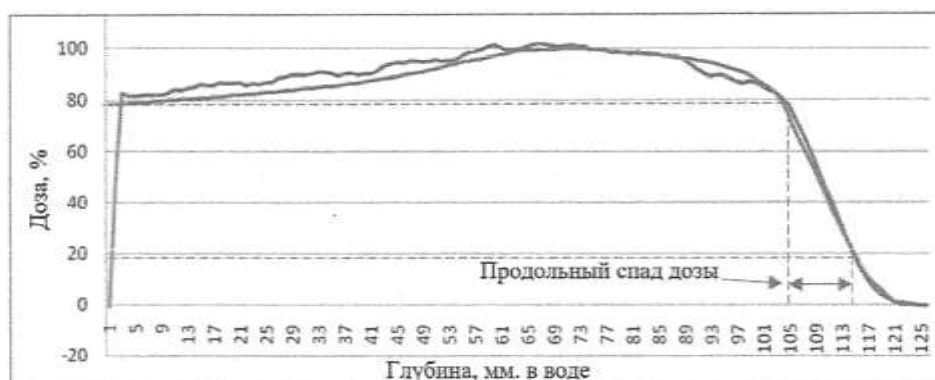


Рисунок 4. Сравнение продольных доз: рассчитанной в результате планирования облучения (синяя кривая, нижняя) и полученной с помощью РХП (красная кривая, верхняя).

Уравнение аппроксимации рассчитано с помощью математического пакета Maple 18 [17, 18] и использована для перевода значений матрицы потемнения облученных РХП в значения поглощенной дозы. Полученная таким образом матрица доз построена в офисной программе Excel (рис. 3).

На рис. 4 представлены модифицированные пики Брэгга (spread-out Bragg peak – SOBP) [19], полученные с помощью РХП, наложенные на пики, рассчитанные в результате планирования облучения.

Наряду с торможением протонов в мишени растет их энергетический разброс, обусловленный флуктуациями при линейной передаче энергии [20]. Так при торможении протонов с энергией $E = 155$ МэВ в воде при глубине торможения $x = 120$ мм среднеквадратичный энергетический разброс равен $\delta E = 1.5$ МэВ. Для протонного пучка с энергетическим разбросом $\Delta E/E = 0.5\%$ в результате флуктуации линейной передачи энергии возникает энергетический разброс $(\Delta E + \delta E)/E = 1.4\%$, что приводит к среднеквадратичному разбросу по глубине торможения $\delta x = (\Delta E + \delta E)/(dE/dx) = 11.2$ мм. Спад дозы на переднем фронте расширенного пика Брэгга от уровня 80% до уровня 20% происходит на глубине $\Delta x = 0.8\delta x = 8.9$ мм. Ширина продольного спада определяется начальным энергетическим разбросом и флуктуациями линейной передачи энергии. Зависимость продольного спада дозы от глубины проникновения показана на рис. 4.

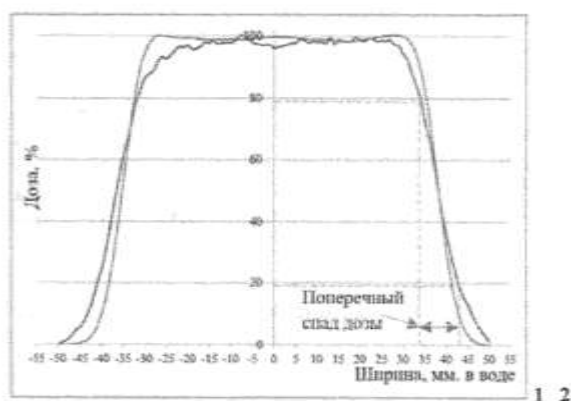


Рисунок 5. Сравнение поперечных доз, рассчитанной в результате планирования облучения (синяя, верхняя кривая) и полученной с помощью РХП (красная, нижняя кривая).

Поперечный спад дозного поля от уровня 80% до уровня 20% растет с глубиной из-за многократного рассеяния и составляет около 9 мм для данного измерения (рис. 5).

IV. Заключение

Радиоохромная пленка семейства ЕВТ-3 подходит для клинической дозиметрии протонных пучков, благодаря своей тканеэквивалентности и высокому пространственному разрешению.

Из полученных диаграмм видно, что измеренное распределение, по крайней мере в области высоких доз (80% и выше), находится в хорошем соответствии с планом. Продольный и поперечный спады доз от уровня 80% до уровня 20% происходят соответственно на глубине 9.2 ± 0.3 мм и на ширине 9.0 ± 0.3 мм. Таким образом, результаты измерений достаточно хорошо согласуются с расчетными данными в пределах погрешности методики измерений.

Метаданные

Analysis of the dose distribution obtained in the proton irradiation planning system TPN

A.V. Agapov¹, K.N. Shipulin¹, V.N. Gaevsky¹, G.V. Mitsin¹, B.S. Yuldashev², E.X. Bozorov², A.A. Abduvaliev²

¹Joint Institute for Nuclear Research, 141980, Dubna, Russia

²Institute of Nuclear Physics AS RUz, 100214, Tashkent, Uzbekistan

For irradiation of neoplasms located near vital radiosensitive structures and organs, it is necessary to ensure precise spatial alignment of the beam with the target in proton therapy sessions. The aim of this work is to compare the dose distributions obtained in the proton beam planning program and measured as a result of an experiment using radiochromic films. In the first stage of measurements, the correspondence of the degree of film darkening to the radiation dose was determined. For this, thirteen pieces of film, with size 20×20 mm, were cut out from one sheet of film, which were then irradiated with doses (0; 0.25; 0.5; up to 3 Gy). A calibration curve was constructed on the basis of these films, and approximation equation was calculated. This equation is used to convert the values of the darkening matrix of the irradiated films to the values of the absorbed dose. Longitudinal and transverse dose fall-off from 80% to 20% occurs at a depth of 9.2 ± 0.3 mm and a width of 9.0 ± 0.3 mm, respectively.

Keywords: Bragg peak, proton therapy, tumor, radiochromic film, dose distribution, distal and lateral dose fall-off.

Литература (References)

- [1] R. Nath, P.J. Biggs, F.J. Bova et al. AAPM code of practice for radiotherapy accelerators: Report of AAPM radiation therapy task group No.45. *Medical Physics* **21**, No.7, 1093-1121 (1994).
- [2] E.E. Klein, J. Hanley, J. Bayouth et al. Task group 142 report: Quality assurance of medical accelerators. *Medical Physics* **36**, No.9, 4197-4212 (2009).
- [3] I.J. Das, C.-W. Cheng, R.J. Watts et al. Accelerator beam data commissioning equipment and procedures: Report of the TG-106 of the Therapy Physics Committee of the AAPM. *Medical Physics* **35**, No.9, 4186-4215 (2008).
- [4] P. Mayles, A. Nahum, J.C. Rosenwald. *Handbook of Radiotherapy Physics: Theory and Practice* (CRC Press, 1450 pp. 2007).
- [5] A. Mirandola, R. Castriconi, M. Ciocca, C. Sini, M. Schwarz, S. Broggi, F. Fracchiolla, M. Martišiková, G. Aricò, G. Mettievier, and P. Russo. Dose response of EBT3 radiochromic films to proton and carbon ion clinical beams. *Physics in Medicine and Biology* **62**(2), 377-393 (2016).
- [6] M. Vadrucchi, G. Esposito, C. Ronsivalle, R. Cherubini, F. Marracino, R.M. Montecali, L. Picardi, M. Piccinini, M. Pimpinella, M.A. Vincenti, and C. De Angelis. Calibration of GafChromic EBT3 for absorbed dose measurements in 5 MeV proton beam and ^{60}Co γ -rays. *Medical Physics* **42**(8), 4678-4684 (2015).
- [7] S. Devic, J. Seuntjens, G. Hegyi, E.B. Podgorsak, C.G. Soares, A.S. Kirov, I. Ali, J.F. Williamson, and A. Elizondo. Dosimetric properties of improved GafChromic films for seven different digitizers. *Medical Physics* **31**(9), 2392-2401 (2004).
- [8] A.V. Agapov, D. Endjeychak, E.I. Luchin, G.V. Mitsyn, A.G. Molokanov, K.N. Shipulin. *Tekhnologiya rascheta i izgotovleniya ustroystv formirovaniya protonnogo puchka v radioterapii*, Pis'ma v ECHAYA, (2012).
- [9] GAFChromic EBT3 film specifications. Available at www.gafchromic.com.
- [10] A.V. Agapov, V.N. Gaevskij, I.A. Gulidov, A.V. Iglin, E.I. Luchin, G.V. Mitsyn, A.G. Molokanov, M.A. Cejtlina, E.P. Cherevatenko, S.V. Shvidkij. Metodika trekhmernoj konformnoj protonnoj luchevoj terapii, Pis'ma v ECHAYA, (2004).
- [11] J. Sorriaux, A. Kacperek, S. Rossomme, J.A. Lee, D. Bertrand, S. Vynckier, and E. Sterpin. Evaluation of Gafchromic EBT3 films characteristics in therapy photon, electron and proton beams. *Physica Medica* **29**(6), 599-606 (2013).
- [12] Image processing and analysis in java. www.imagej.nih.gov/ij/.
- [13] R. Gonsales, R. Vuds. *Tcifrovaya obrabotka izobrazhenij*. (Moscow, Tekhnosfera, 2005).
- [14] M.A. Zil'bergleit, V.I. Temruk. Primenenie paketa imagej dlya obrabotki izobrazhenij, poluchennyh elektronnoj skaniruyushej mikroskopiej (na primere analiza bumagi). *Polimernye materialy i tekhnologii* **3**, No 1, 71-74 (2017).
- [15] V.V. Starovojtov, Yu.I. Golub. *Tcifrovye izobrazheniya. Ot polucheniya do obrabotki*. (Minsk, OIPI NAN Belarusi, 2014).
- [16] S.V. Ablamejko, D.M. Lagunovskiy. *Obrabotka izobrazhenij: tekhnologiya, metody, primenenie* (Amalfeya, 2000).
- [17] Introduction to Programming in Maple. www.maplesoft.com/support/help.
- [18] A.A. Abduvaliev, A. Karimkhodzhaev, M. Gavrilov. Reshenie uravneniya teploprovodnosti s ispol'zovaniem metoda funkciy Grina v pakete Maple. *RIAK-IX* (2016).
- [19] V.A. Babkin et al. SOBP forming for carbon therapy. *Cent. Eur. J. Phys.* **8**(4), 683-688 (2010).
- [20] I. Meshkov. Conceptual design report transverse channel for individual trajectory correction of radioactive ions. *GANIL R 03 05* (2003).

Протонлар дастасини планлаштирувчи TRN дастурий тизимида ҳисобланган доза тақсимотини таҳлил қилиш

А.В. Агапов¹, К.Н. Шипулин¹, В.Н. Гаевский¹, Г.В. Мицын¹, Б.С. Юлдашев², Э.Х. Бозоров², А.А. Абдувалев²

¹Бирлашган ядро тадқиқотлари институти, Жолио-Кюри к, 6, 141980, Дубна, Москва вилояти, Россия

²ЎзР ФА Ядро физикаси институти, Улугбек шаҳарчаси, У.Ғуломов к, 1, 100214, Тошкент, Ўзбекистон

Протон терапияси сеансларида радиацияга сезгир структура ва органлар яқинидаги ўсма-ларни соғлом тўқималарга таъсир етказмаган ҳолда протонлар дастаси билан аниқ нурлантириш муҳим аҳамиятга эга. Бу ишда протонлар дастасининг доза тақсимоти ва тажрибада нурлантирилган радиоохром плёнкадаги доза тақсимотининг ўзаро мослиги таҳлил қилинган. Ўлчашларнинг биринчи босқичида плёнканинг қорайиш даражаси билан нурланиш дозаси ўртасидаги муносабат аниқланди. Бунинг учун бутун плёнкадан ўн учта 20×20 мм ли плёнкалар кесиб олиниб, калиброванган дозалар (0; 0.25; 0.5; ... 3 Грей) билан нурлантирилди. Бу плёнкалар асосида, калибровка эгри чизиги чизилди ва аппроксимация тенгламаси ҳисобланди. Бу тенглама нурланаётган плёнкаларнинг қорайиш матричаси кийматларини ютилган доза кийматларига айлантириш учун ишлатилди. Бўйлама ва кўндаланг доза тақсимотида ютилган дозанинг 80% даражасидан 20% даражасигача тушиши мос равишда 9.2±0.3 мм чуқурликда ва 9.0±0.3 мм кенгликда содир бўлди.

Калит сўзлар: Брэгг чўққиси, протон терапия, ўсма, радиоохром плёнка, доза тақсимоти, дозанинг кўндаланг ва бўйлама кийлиги.

Фактор спинового расщепления электрона в квантовой яме InAs в сильных магнитных полях

Б.Т. Абдулазизов^{*1}, П.Ж. Байматов², Ш.Т. Иноят², А.С. Махмудов²

¹Физико-технический институт АН РУз, ул. Ч. Айтматова 26, 100084, Ташкент, Узбекистан

²Наманганский государственный университет, ул. Уйчинская 316, 716019, Наманган, Узбекистан

Получена 21.02.2021

* Corresponding author: e-mail: bt_abdulazizov@mail.ru, Phone: +998 91 186 06 05

На основе модели Кейна проведен расчет циклотронной массы электрона в квантовой яме InAs. Расчеты проведены в приближении бесконечной глубины квантовой ямы с учетом уровня Ландау второй минизоны. Получен график зависимости циклотронной массы m_{CR} от величины магнитного поля для квантовой ямы InAs шириной $L = 20$ nm. Представлен также график полевой зависимости энергии Ферми для температуры $T = 20.5$ K и концентрации $n_S = 3.6 \times 10^{11}$ cm⁻², что соответствует экспериментальным условиям. Показано, что учет циклотронного перехода электронов внутри второй минизоны удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные в сильных магнитных полях в гетероструктуре InAs/In_{0.81}Ga_{0.19}As/In_xAl_{1-x}As.

Ключевые слова: уровень Ландау, g -фактор, InAs, квантовая яма, магнитные поля, циклотронная энергия, циклотронный резонанс.

The Kane model is used to calculate the cyclotron mass of an electron in an InAs quantum well. The calculations were carried out in the approximation of infinity of the depth of the quantum well, taking into account the Landau level of the second subband. A graph of the dependence of the cyclotron mass m_{CR} on the magnetic field strength for an InAs quantum well with a width $L = 20$ nm is obtained. Also graph of the field dependence of the Fermi energy is presented for the temperature $T = 20.5$ K and concentration $n_S = 3.6 \times 10^{11}$ cm⁻², which corresponds to the experimental conditions. It is shown that taking into account the cyclotron transition of electrons within the second subband satisfactorily describes the experimental data obtained in strong magnetic fields in the InAs/In_{0.81}Ga_{0.19}As/In_xAl_{1-x}As.

Keywords: Landau level, g -factor, InAs, quantum well, magnetic fields, cyclotron energy, cyclotron resonance.

1. Введение

Гетероструктуры (ГС) на основе узкозонного полупроводника InAs перспективны для создания электронных и оптоэлектронных приборов нового поколения [1-3]. Для изучения зонной структуры и спектра носителей в квантовой яме (КЯ) ГС широко применяется эксперимент по циклотронному резонансу (ЦР). В сильных (квантующих) магнитных полях этот метод позволяет определять расстояние между

уровнями Ландау (циклотронную энергию), между которыми происходят оптические переходы, и тем самым получать циклотронную массу [4, 5]. В слабых магнитных полях можно определить значение эффективной массы носителей на уровне Ферми. С помощью ЦР можно выявлять непараболичность закона дисперсии и получать информацию об особенностях зоны новых материалов [6, 7].

В работе [7] исследована InAs КЯ на основе структуры InAs/In_{0.81}Ga_{0.19}As/In_xAl_{1-x}As ($x=0.52-0.81$). С помощью ЦР были измерены эффективная масса m_{CR} и g_{CR} -фактор электрона в сильных магнитных полях (вплоть до 70 Т) при разных температурах. Экспериментальные результаты интерпретированы качественно на основе двухзонной модели Кейна и в модели КЯ бесконечной глубины, однако количественные сравнения не проведены.

В сильных магнитных полях и в широких КЯ уровни Ландау различных минизон могут достаточно сближаться или перекрываться. Математическое моделирование таких процессов с использованием экспериментальных значений m_{CR} и g_{CR} дает возможность лучше понять зонную структуру, расположение уровней Ландау 1-й и 2-й минизоны и т.д.

Целью работы является расчет уровней Ландау 1-й и 2-й минизон, и на основе этих данных определение зависимости эффективного g_{CR} -фактора от магнитного поля. Расчеты будут проведены на основе модели Кейна и в модели КЯ бесконечной глубины. На основе расчетов обсуждается возможная интерпретация результатов эксперимента [7].

II. Основные формулы

Рассмотрим движение одного электрона зоны проводимости КЯ. При наличии магнитного поля, приложенного перпендикулярно плоскости КЯ, спектр электрона можно представить в виде [4, 8-10]

$$\varepsilon = \frac{m_0}{m^*(\varepsilon)} \left[\left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0} \right] + \frac{g^*(\varepsilon)}{g_0} \sigma \hbar \omega_0. \quad (1)$$

Здесь N – номер уровня Ландау, m_0 и g_0 – соответственно масса и фактор спинового расщепления свободного электрона, σ – спин электрона $\pm 1/2$, $\hbar \omega_0$ обозначает циклотронную энергию свободного электрона

$$\hbar \omega_0 = \hbar \frac{eB}{m_0 c} = 1.16 \times 10^{-4} B \left[\frac{\text{eV}}{\text{T}} \right], \quad (2)$$

В зоне с непараболической дисперсией зонная эффективная масса $m^*(\varepsilon)$ и эффективный фактор спинового расщепления $g^*(\varepsilon)$ электрона зависят от энергии [9-12]:

$$\begin{aligned} \frac{m_0}{m^*(\varepsilon)} &= C + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{\varepsilon + \varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_g + \Delta} \right) \\ \frac{g^*(\varepsilon)}{g_0} &= C' - \frac{E_p}{3} \left(\frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_g} - \frac{1}{\varepsilon + \varepsilon_g + \Delta} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь E_p – параметр Кейна, ε_g – ширина запрещенной зоны, Δ – величина спин-орбитального расщепления валентных зон полупроводника. Параметры C , C' характеризуют влияние удаленных зон на эффективные массу и g -фактор электрона. Значения параметров C , C' можно определить так, чтобы на дне зоны проводимости $\varepsilon=0$ значения $m^*(0)=m_n$ и $g^*(0)=g_n$ равнялись наблюдаемому значению m_n^{exp} , g_n^{exp} .

В КЯ движение электрона в направлении z также квантуется. Например, в модели КЯ с бесконечным потенциальным барьером $V=\infty$ и шириной L (L – значение волнового вектора k_z в формуле (1)), $k_z = \pi n/L$, n – номер уровня пространственного квантования.

Когда спин-отщепленная зона достаточно удалена от других ветвей, т.е. при условии $\Delta \gg \varepsilon_g$, кроме того, если $m_n \ll m_0$, из (1) и (3) получается двухзонная модель

$$\varepsilon \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_g} \right) = \frac{m_0}{m_n} \left[\left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0} \right] + \frac{g_n}{g_0} \sigma \hbar \omega_0. \quad (4)$$

Здесь m_n и g_n – эффективная масса и фактор спинового расщепления на дне зоны проводимости полупроводника. Спектр (4) можно записать в виде (1), если определить

$$\begin{aligned} m^*(\varepsilon) &= \frac{m_n}{m_0} \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_g} \right), \\ g^*(\varepsilon) &= \frac{g_n}{g_0} \left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_g} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно (1), (3) или (4), (5) спектр электрона зависит от величины магнитного поля B , номера уровня пространственного квантования n , номера уровня Ландау N и значения спина σ . Циклотронная масса и g -фактор определяются формулами:

$$\frac{m_0}{m_{CR}(B)} = \frac{\varepsilon(n, N+1, \sigma) - \varepsilon(n, N, \sigma)}{\hbar\omega_0} \quad (6)$$

$$\frac{g_{CR}(B)}{g_0} = \frac{\varepsilon(n, N, 1/2) - \varepsilon(n, N, -1/2)}{\hbar\omega_0}$$

Для электрона в большинстве полупроводников условия $m_n \ll m_0$ хорошо выполняются. В полупроводнике InAs приближение $\Delta \gg \varepsilon_g$ является грубым, так как $\Delta = 0.38$ eV, $\varepsilon_g = 0.42$ eV (см. таблицу).

Таблица. Зонные параметры InAs КЯ.

E_g , [eV]	0.42
Δ , [eV]	0.38
m_n , [m_0]	0.023
g_n	22.2

На рис. 1 приведены графические сравнения моделей (3) и (5) для InAs. Видно, что несмотря на грубое приближение $\Delta \gg \varepsilon_g$ двухзонная модель для расчета массы приемлема, однако рассчитанные g -факторы заметно отличаются.

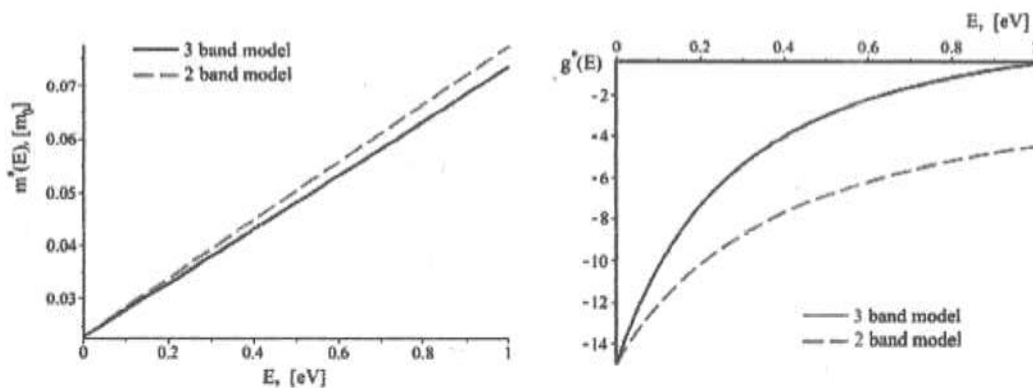


Рисунок 1. Сравнительные графики зависимостей массы и g -фактора электрона от энергии для InAs, определенные по трехзонной (3) и двухзонной (5) моделям.

Ниже исследуется полевая зависимость g -фактора электрона $g_{CR}(B)$, определяемая формулой (6) на основе как трехзонной, так и двухзонной моделей.

III. Зависимость эффективного g -фактора электрона от магнитного поля

Как видно из уравнения (6), для расчета зависимости $g_{CR}(B)$ необходимо знать уровни Ландау $\varepsilon(n, N, \sigma)$, которые можно найти из уравнений (1) и (3) или (4) и (5). Для этого построим графики полевой зависимости уровней Ландау $\varepsilon(n, N, \sigma)$. Используемые в расчетах зонные параметры InAs приведены в таблице. Результаты расчета для InAs КЯ шириной $L = 200$ Å приведены на рис. 2, полученные из уравнений (1) и (3), т.е. для трехзонной модели. Из графика видно, что основной уровень с $n=1$, $N=0$ приблизительно линейно зависит магнитного поля B , а верхние линии заметно отличаются от линейного закона, которые обусловлены непараболическостью зоны проводимости. Начиная примерно с $B \sim 30$ Т основной уровень Ландау

второй минизоны лежит ниже второго уровня Ландау первой минизоны, т.е. $\varepsilon(2, 0, \sigma) < \varepsilon(1, 1, \sigma)$. Тогда, при больших температурах и/или при больших значениях ширины уровня Ландау [13] ($\sim \Gamma\sqrt{B}$) уровень $\varepsilon(2, 0, \sigma)$ может быть частично заселен.

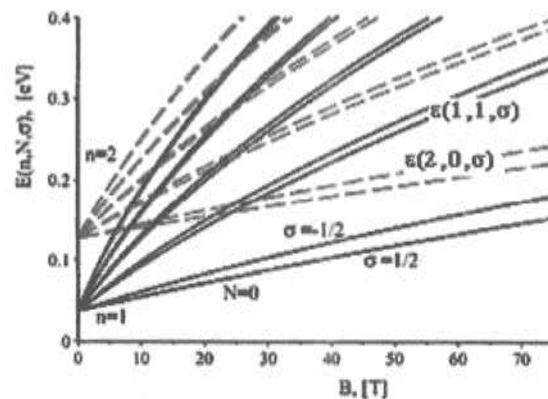


Рисунок 2. Уровни Ландау электрона в КЯ InAs с $L=20$ nm. Сплошные линии – уровни для первой минизоны, штриховые – для второй минизоны.

На рис. 3 приведены результаты расчета абсолютного значения эффективного g -фактора $g_{CR}(n, N)$ согласно формуле (6) на основе трехзонной модели.

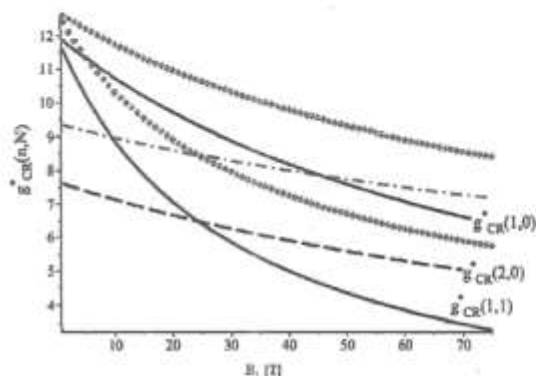


Рисунок 3. Зависимости $g_{CR}(n, N)$ (абсолютного значения) от магнитного поля B для электрона в КЯ InAs с $L=20$ nm. Сплошные и штриховые линии получены согласно трехзонной модели, точечные и штрихпунктирные линии согласно двухзонной модели.

Для сравнения приведены также линии, полученные на основе двухзонной модели. Из графика видно, что результаты, полученные на основе этих моделей, заметно отличаются, с ростом поля B это различие увеличивается.

На рис. 4 сравниваются результаты расчетов $g_{CR}(n, N)$, полученных из трехзонной модели, с экспериментальными данными [7].

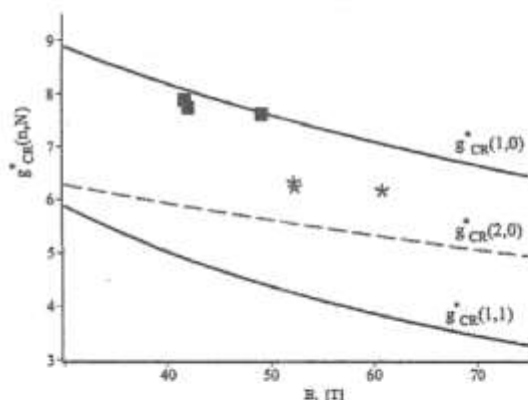


Рисунок 4. Сравнение зависимостей абсолютного значения $g_{CR}(n, N)$ от магнитного поля B с экспериментом [7] для КЯ InAs с $L=20$ nm.

Из графика видно, что измеренные первые три точки вблизи $B \sim 45$ Т (они обозначены квадратами) удовлетворительно согласуются с теоретической линией $g_{CR}(1,0)$. Экспериментальные точки [7] $g_{CR}(n, N)$ получены при

температуре $T=20.5$ К. Поэтому, как видно из рис. 2, уровни Ландау первой минизоны, лежащие выше уровня Ферми E_F , не могут быть частично заселены. Частично заселяются преимущественно основной уровень второй минизоны.

Экспериментальные точки в более сильных полях $B \sim 50$ Т (они обозначены звездочками) лежат примерно между теоретическими линиями $g_{CR}(1,0)$ и $g_{CR}(2,0)$. Эти точки могут быть отнесены к линии $g_{CR}(2,0)$. Отклонения могут быть связаны с приближением к бесконечной глубине КЯ, которая заметно переоценивает высоколежащие уровни пространственного квантования. Отметим, что расчетная линия $g_{CR}(1,0)$, полученная на основе двухзонной модели (это видно из рис. 3) лежит значительно выше экспериментальных точек.

IV. Заключение

Из-за заметного отличия зависимостей g -фактора электрона от энергии, полученных на основе двухзонной и трехзонной моделей (рис. 1), расчетные линии $g_{CR}(n, N)$ циклотронного резонанса также сильно различаются (рис. 3). Как видно из графиков на рис. 3, в сильных магнитных полях линия $g_{CR}(1,0)$, полученная по трехзонной модели, лежит значительно ниже, чем в случае двухзонной модели. Кроме того, при интерпретации экспериментальных данных учет уровней Ландау второй минизоны также является важным. Правильная картина восстанавливается, когда модель объясняет концентрационные и полевые зависимости осцилляций Шубникова-де-Газа, оптические пропускания, циклотронные массы и g -факторы, измеренные в эксперименте [7].

Метаданные

Factor of spin splitting of electron in InAs quantum well in strong magnetic fields

B.T. Abdulazizov¹, P.J. Baymatov², Sh.T. Inoyatov², A.C. Makhmudov²

¹Physical-Technical Institute, Uzbekistan Academy of Sciences, Chingiz Aytmatov street 2B, 100084, Tashkent, Uzbekistan

²Namangan State University, Uychi str. 316, 716019, Namangan, Uzbekistan

The Kane model is used to calculate the cyclotron mass of an electron in an InAs quantum well. The calculations

were carried out in the approximation of infinity of the depth of the quantum well, taking into account the Landau level of the second subband. A graph of the dependence of the cyclotron mass m_{CR} on the magnetic field strength for an InAs quantum well with a width $L = 20$ nm is obtained. Also graph of the field dependence of the Fermi energy is presented for the temperature $T = 20.5$ K and concentration $n_S = 3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, which correspond to the experimental conditions. It is shown that taking into account the cyclotron transition of electrons within the second subband satisfactorily describes the experimental data obtained in strong magnetic fields in the InAs/In_{0.81}Ga_{0.19}As/In_xAl_{1-x}As.

Keywords: Landau level, g -factor, InAs, quantum well, magnetic fields, cyclotron energy, cyclotron resonance

Литература (References)

- [1] B.R. Bennett, M.J. Yang, B.V. Shanabrook, J.B. Boos, D. Park. Appl. Phys. Lett. 72, 1193-1195 (1998).
- [2] R. Magno, A.S. Bracker, B.R. Bennett. Journal of Applied Physics 89, No.10, 5791-5793 (2001).
- [3] K. Ohtani, H. Ohno. Appl. Phys. Lett. 82, 1003-1005 (2003).
- [4] I.M. Tsidilkovsky. Electrons and holes in semiconductors (Moskva, Nauka, 1972).
- [5] M.J. Yang, R.J. Wagner, P.J. Lin-Chung, B.V. Shanabrook, J.R. Waterman, W.J. Moore, J.L. Davis. Surface Science 305, 271-274 (1994).
- [6] V.A. Kulbachinskii, N.A. Yuzeeva, G.B. Galiev, E.A. Klimov, I.S. Vasilevskii, R.A. Khabibullin, D.S. Ponomarev. Electron effective masses in an InGaAs quantum well with InAs and GaAs inserts. Semicond. Sci. Technol. 27, 035021.1-5 (2012); doi:10.1088/0268-1242/27/3/035021.
- [7] Joseph Yuan, Mehdi Hatefipour, Brenden A. Magill, William Mayer, Matthieu C. Dartailh, Kasra Sardashti, Kaushini S. Wickramasinghe, Giti A. Khodaparast, Yasuhiro H. Matsuda, Yoshimitsu Kohama, Zhu Sunil Thapa, Christopher J. Stanton and Javad Shabani. Experimental measurements of effective mass in near-surface InAs quantum wells. Physical Review B 101, 205310 (2020).
- [8] M. Grundmann. The Physics of Semiconductors. An Introduction including devices and nanophysics (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006).
- [9] R. Winkler. Spin-orbit coupling effects in two-Dimensional electron and hole systems. Springer Tracts in Modern Physics 191 (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003).
- [10] M. Roth, B. Lax, and S. Zwerdling. Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors. Phys. Rev. 114, 90 (1959).
- [11] C. Weisbuch and C. Hermann. Optical detection of conduction - electron spin resonance in GaAs, Ga_{1-x}In_xAs, and Ga_{1-x}Al_xAs. Phys. Rev. B 15, 816 (1977).
- [12] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, and L.R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
- [13] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern. Electronic properties of two-dimensional systems. Rev. Mod. Phys. 54, 437 (1982).

InAs квант ўрасидаги электроннинг кучли магнит майдонидаги спин ажралиш фактори

Б.Т. Абдулазизов¹, И.Ж. Байматов², Ш.Т. Иноятов², А.С. Махмудов²

¹ЎзР ФА Физика-техника институти, Ч. Айтматов кўчаси 26, 100084, Тошкент, Ўзбекистон

²Наманган давлат университети, Уйчи кўчаси 316, 716019, Наманган, Ўзбекистон

Кейиннинг модели асосида, InAs квант ўрасидаги электроннинг циклотрон массаси ҳисобланди. Ҳисоблашлар Ландау сатҳининг иккинчи миннзонасини инобатга олган ҳолда чексиз чуқур квант ўра яқинлашуви асосида амалга оширилди. Қалинлиги $L = 20$ nm бўлган InAs квант ўра учун циклотрон масса m_{CR} нинг магнит майдони катталигига боғлиқлик графиги олинди. Тажриба шароитларига мос келувчи, ҳарорат $T = 20.5$ K ва концентрация $n_S = 3.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ бўлган ҳол учун Ферми энергиясини майдонга боғлиқлик графиги ҳам келтирилган. Электронларни иккинчи миннзона ичида циклотрон ўтишларини ҳисобга олиш, кучли магнит майдонидаги InAs/In_{0.81}Ga_{0.19}As/In_xAl_{1-x}As гетеро-структурада олинган тажриба натижаларини қониқарли ифода эта олишни кўрсатилди.

Калит сўзлар: Ландау сатҳи, g -фактори, InAs, квант ўра, магнит майдони, циклотрон энергияси, циклотрон резонанси.

О динамических характеристиках неравновесных носителей заряда в кремниевых пластинах

Р. Алиев, А.О. Курбанов*, Х. Иззатиллаев

Андижанский государственный университет, Университетская, 129, 170100, Андижан, Узбекистан

Получена 08.01.2021.

* Corresponding author: e-mail qurbonov26@yahoo.com, Phone: +998 91 487 1188, Fax: (0374) 223 88 30

Статья посвящена представлению и обсуждению первичных результатов экспериментального исследования возможности применения современных «переходного метода» и «метода бесконтактной квазистационарной фотопроводимости» для более точного, ускоренного и неразрушающего определения времени жизни носителей заряда в кремниевых пластинах, предназначенных в качестве базового материала для изготовления быстродействующих p - n -приборов микроэлектроники и высокоэффективных солнечных элементов. Показано, что метод квазистационарной фотопроводимости основывается на следующих принципах: освещение объекта исследования длительным, медленно затухающим импульсом света; одновременное измерение поверхностной проводимости образца и интенсивности падающего света как функций времени; определение уровня генерации электронно-дырочных пар в полупроводниковом материале по измеренному значению интенсивности падающего света в каждый момент времени; определение квазиравновесной концентрации носителей заряда, исходя из измеренного значения поверхностной проводимости в каждый момент времени; расчет эффективного времени жизни неосновных носителей заряда в приближении квазиравновесия.

Ключевые слова: кремний, время жизни неосновных носителей заряда, фотопроводимость, солнечный элемент, рекомбинация.

The article is devoted to the presentation and discussion of the primary results of an experimental study of the possibility of using the modern "transient photoconductance method" and "non-contact quasi-steady state photoconductivity method" for a more accurate, accelerated and non-destructive determination of the lifetime of charge carriers in silicon wafers, intended as a base material for the manufacture of high-speed p - n -microelectronic devices and high-performance solar cells. It is shown that the method of quasi-stationary photoconductivity is based on the following principles: illumination of the research object with a long, slowly decaying light pulse; simultaneous measurement of sample surface conductivity and incident light intensity as functions of time; determining the level of generation of electron-hole pairs in the semiconductor material from the measured value of the intensity of the incident light at each moment of time; determination of the quasi-equilibrium concentration of charge carriers, based on the measured value of the surface conductivity at each moment of time; calculation of the effective lifetime of minority charge carriers in the quasi-equilibrium approximation.

Keywords: silicon, lifetime of minority charge carriers, photoconductivity, solar cell, recombination

I. Введение

Около 3% производимого в мире кремния используется в виде чистого кристаллического

полупроводникового материала для изготовления микроэлектронных приборов. Около 12% кремния используется для изготовления фотоэлектри-

ческих преобразователей энергии. Независимо от способа использования качество полупроводникового кремния определяется величиной времени жизни неосновных носителей заряда (НЗ) [1, 2]. Этот параметр материала более чувствителен к дефектам, чем его удельное электрическое сопротивление и подвижность НЗ [3-5]. Поэтому время жизни НЗ в кремнии – одна из важных характеристик, определяющих пределы его практической применимости как в микроэлектронике, так и в полупроводниковой фотовольтаике [6-9].

В нелегированных слитках кремния высокого качества время жизни НЗ составляет $\tau \geq 1$ мс, и если оно существенно меньше, то это свидетельствует о низком качестве исходного материала или о возможности допущенных нарушений технологии выращивания кристалла [1, 10]. Поэтому при выращивании слитков необходим достаточно простой и надежный метод определения времени жизни НЗ, без отрезания пластин и приготовления образцов с омическими контактами для измерения фотопроводимости. Традиционно в слитках кремния с удельным сопротивлением $\rho = 0.5\text{--}500$ Ом·см время жизни НЗ определяется методом модуляции проводимости в точечном контакте. При выполнении определенных требований, позволяющих не учитывать влияние поверхностной рекомбинации и диффузии НЗ, погрешность измерений не должна превышать 20% для $\tau \geq 2.8$ мкс в слитках $p\text{-Si}$ и $\tau \geq 7.8$ мкс для слитков $n\text{-Si}$ [1]. Присутствие рекомбинационных центров в объеме кремния оказывает существенное влияние на функциональные свойства микроэлектронных и оптоэлектронных полупроводниковых приборов [10-12].

Усовершенствование методики измерения времени жизни НЗ в кремниевых, и вообще в полупроводниковых материалах, является одним из актуальных объектов исследования в последние более трех десятков лет. В соответствии с интенсивным развитием микро- и нанoeлектроники, а также фотоники и фотовольтаики требуется более точное, ускоренное и неразрушающее определение времени жизни НЗ в полупроводниковых материалах, предназначенных в качестве базового материала для изготовления быстродействующих оптоэлектронных приборов и эффективных солнечных элементов (СЭ) [13-14].

Данная работа посвящена представлению и обсуждению первичных результатов эксперимен-

тального исследования возможности применения современных «переходный метод» и «метод бесконтактной квазистационарной фотопроводимости» для определения времени жизни НЗ в кремниевых пластинах, используемых для изготовления быстродействующих $p\text{-}n$ -приборов микроэлектроники и высоко-эффективных СЭ.

II. Описание объекта и методов исследования

Известны два основных метода определения времени жизни НЗ. Переходный (transient) метод предназначен для измерения эффективного времени жизни заряда путем инжекции в кремниевый материал избыточных НЗ от типичных внешних источников, таких как электрическое поле, оптические импульсы, гамма-излучение и другие [15, 16]. Такие источники будут генерировать избыточные носители, и тогда можно легко определить эффективное время жизни НЗ. Для метода квазистационарной фотопроводимости требуется только фиксированное значение генерации НЗ. В методе квазистационарной фотопроводимости концентрация НЗ находится в стационарном состоянии, в равновесии с процессами генерации и рекомбинации. При этом время жизни НЗ рассчитывается по формуле:

$$\tau = \Delta n / G \quad (1)$$

С другой стороны, в переходном случае генерация отсутствует, а концентрация НЗ не находится в стационарном состоянии. Тогда используется соответствующее выражение:

$$\tau = \frac{-\Delta n}{d\Delta n / dt} \quad (2)$$

Обычно имеет место обобщенный случай, в котором выполняются как условия генерации, так и нестационарные условия. Тогда, как указано в работе [17], для времени жизни НЗ можно принять:

$$\tau = \frac{\Delta n}{G - (d\Delta n / dt)} \quad (3)$$

Видно, что это выражение сводится к переходному выражению, когда $G = 0$, и к случаю квазистационарной фотопроводимости, когда $d\Delta n / dt = 0$.

Среди электрофизических методов исследований следует выделить, в первую очередь, метод квазистационарной фотопроводимости, основан-

ный на бесконтактном измерении проводимости пластины при воздействии импульсного излучения, позволяющий проводить оценку величин эффективного времени жизни неосновных НЗ [18]. К достоинствам этого метода относятся его простота, высокая скорость измерений, а также немаловажен тот факт, что это бесконтактный метод. В данной работе для измерения времени жизни неравновесных НЗ и величины поверхностного сопротивления использовали стандартную измерительную установку Sinton WCT-120 Offline Wafer Lifetime Measurement.



Рисунок 1. Общий вид системы Sinton WCT-120 (Sinton Instruments, USA, 2019) для измерения времени жизни неосновных НЗ в полупроводниках.

На рис. 1 приведен общий вид системы Sinton WCT-120 для измерения времени жизни НЗ в полупроводниках. На рис. 2 приведена схема этого измерительного прибора. Метод измерения основан на использовании вихревых токов.

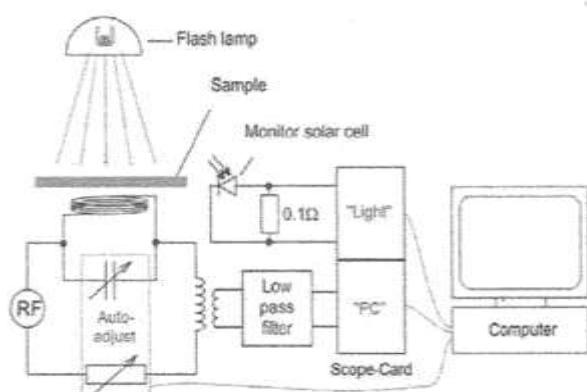


Рисунок 2. Схема прибора Sinton WCT-120 при измерении переходным методом и квазистационарной фотопроводимости.

Высокочастотная (RF или ВЧ) катушка встроена в столик WCT-120 (рис. 3). Чувствительные датчики устройства, вмонтированные под скамьи для исследуемых кристаллов, должны быть откалиброваны, исходя из геометрической формы и параметров пластины перед проведением измерений. Кремниевую пластину помещают на верхнюю часть катушки, которая направляет электромагнитные волны в пластину. Колебательное электромагнитное поле катушки, действуя на свободные НЗ в образце, генерирует вихревые токи, которые индуцируют ток противодействия в катушке.



Рисунок 3. Измерительный столик установки со светочувствительными датчиками и ВЧ катушкой.

Как видно из рисунка, образец, расположенный сверху на поверхности катушки, электрически изолированной от образца тонким пластиковым слоем, освещается фотографической вспышкой (flash lamp) с регулируемым временем затухания ($\approx 0.25 \dots 12$ мс). После того как свет в импульсном режиме падает на пластину, создается избыточное число НЗ, катушка определяет изменение проводимости пластины, и на основе этих данных вычисляется время жизни неосновных НЗ. Изменение проводимости в стационарных условиях дается формулой [18]:

$$\Delta\sigma = q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p)W = q\Delta n(\mu_n + \mu_p)W, \quad (4)$$

где $\Delta n = \Delta p$ – это избыточная концентрация фотогенерированных НЗ, W – толщина пластины, μ_n , μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно.

В стационарных условиях скорость генерации электронно-дырочных пар находится в равновесии со скоростью рекомбинации:

$$U = G. \quad (5)$$

Общая скорость рекомбинации может быть выражена как эффективное время жизни носителей (τ_{eff})

$$U = \Delta n / \tau_{eff} \quad (6)$$

Тогда

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta \sigma}{q(\mu_n + \mu_p)WG} \quad (7)$$

$(\mu_n + \mu_p)$ предполагается постоянным во всем диапазоне уровня легирования. Увеличение проводимости ($\Delta \sigma$) и скорости генерации (G) вычисляется из калибровки ВЧ катушки, скорость генерации (G) рассчитывается для калибровочного СЭ.

Метод квазистационарной фотопроводимости представляет собой метод без визуализации,

так что он может измерить только время жизни в данном пятне на пластине [17, 18]. Измеренное эффективное время жизни неосновных НЗ – это среднее время жизни в области пластины, находящейся непосредственно на вершине катушки ВЧ, диаметр которой 3.8 см. Интенсивность света измеряется с помощью эталонного СЭ с высоким последовательным сопротивлением, подключенным к фиксированной нагрузке 0.1 Ом, что дает сигнал напряжения с коэффициентом пропорциональности 5.80 мВ/солнце для установки в ISC Konstanz. Избыточная концентрация НЗ и эффективное время жизни вычисляются с помощью приведенных уравнений и заносятся в график и таблицу измерения (рис. 4).

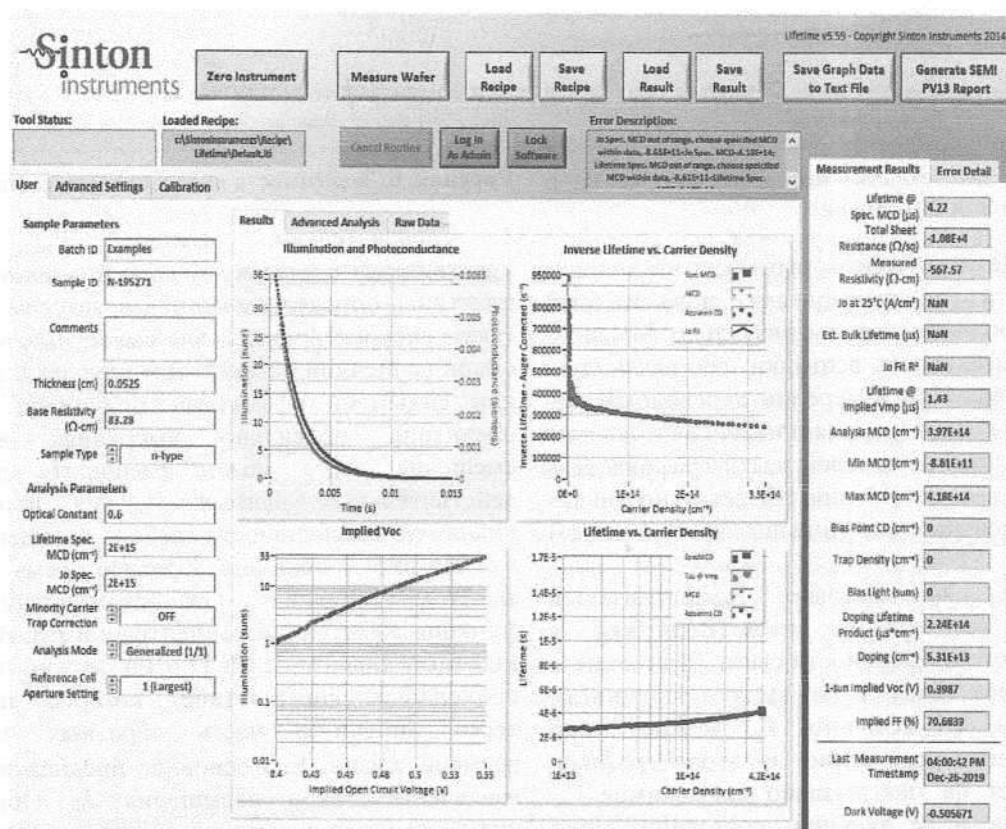


Рисунок 4. Динамические характеристики неравновесных НЗ в кремниевых пластинах.

III. Описание и анализ результатов

Исследовались (результаты приведены на рис. 4) пластины монокристаллического *n*-типа кремния с удельным сопротивлением ~83 Ом·см,

плотностью дислокаций ~10⁴ см⁻² и толщиной 0.0525 см. На рис. 5 приведен график зависимости интенсивности света (suns) и фотопроводимости (Simens) от времени. Они рассчитываются из исходных напряжений сенсора ВЧ и датчика

освещенности с использованием калибровочных констант в дополнительных параметрах. Для измерения методами квазистационарной фотопроводимости интенсивность света должна быть плавной, экспоненциально убывающей кривой после быстрого начального повышения.

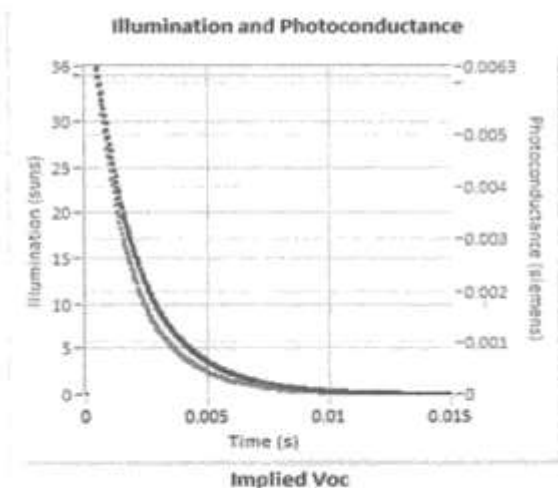


Рисунок 5. Зависимости интенсивности света и фотопроводимости от времени.

Необходимо отметить, что масштаб координаты времени (по горизонтали) должен быть достаточно большим, чтобы визуально фиксировать всю длительность вспышки, составляющую не менее 12 мс. При измерении переходным методом, синяя кривая (верхняя) интенсивность света имеет резкий пик в левой части графика. Для определения времени жизни НЗ детально анализируется красный след (нижняя кривая спада) (рис. 5).

На рис. 6 показано предполагаемое напряжение разомкнутой цепи подложки в зависимости от интенсивности света. Если кривые проходят через точку 1 (suns) по координатам освещенности, то величину V_{oc} можно легко определить непосредственно из этого графика. Это указывает на максимально достижимое V_{oc} для подложки в ее текущем состоянии. Надо учитывать, что время жизни НЗ может изменяться в процессе последующей обработки (например, диффузия эмиттера, нанесение контактного металлического электрода), что приведет к изменению V_{oc} .

V_{oc} рассчитывается по выражению:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{np}{n_i^2} \right), \quad (8)$$

где n и p – общие концентрации электронов и дырок. Для кремния p -типа $p = N_A + \Delta n$, и $n = \Delta n$.

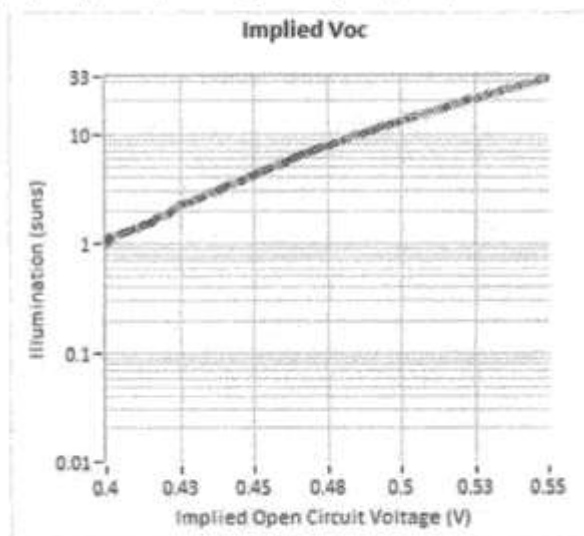


Рисунок 6. Зависимости интенсивности света от V_{oc} .

Следовательно, расчет V_{oc} весьма чувствителен к удельному сопротивлению и типу пластины, определяемого пользователем. Данные также скорректированы для емкостных эффектов самой солнечной батареи. Для случаев с захватом или сильными эффектами модуляции области обеднения правильно выбранная величина смещения света может расширить диапазон действительных данных V_{oc} на порядок в диапазоне интенсивности слабого освещения.

На рис. 7 показано обратное время жизни с вычетом влияния Оже-рекомбинации как функции избыточной концентрации НЗ. Варьируя заданные диапазоны MCD и Fit, можно получить подходящее соответствие, которое проходит через линейную часть обратных значений времени жизни. Его основное предназначение – извлечение токов насыщения J_0 . Образец с диффузными поверхностями, измеренными при высокой инжекции, должен давать прямую линию, наклон которой пропорционален J_0 . График показывает две разные концентрации избыточных носителей – концентрацию основных НЗ и концентрацию неосновных НЗ. Концентрация основных НЗ представляет собой данные, вычисленные с нулевым смещением света. Введение ненулевого смещения приводит к

вычитанию избыточной проводимости, и это будет концентрация неосновных НЗ. Если на вход подается свет с ненулевым смещением, как это может происходить при наличии модуляции области захвата или истощения, вычитание избыточной проводимости из-за этих эффектов приводит к пересчитанной плотности носителей, называемой затем плотностью неосновных носителей. Это более точный параметр при вводе индикатора смещения. Если не вводится индикатор смещения, оба набора данных совпадают.

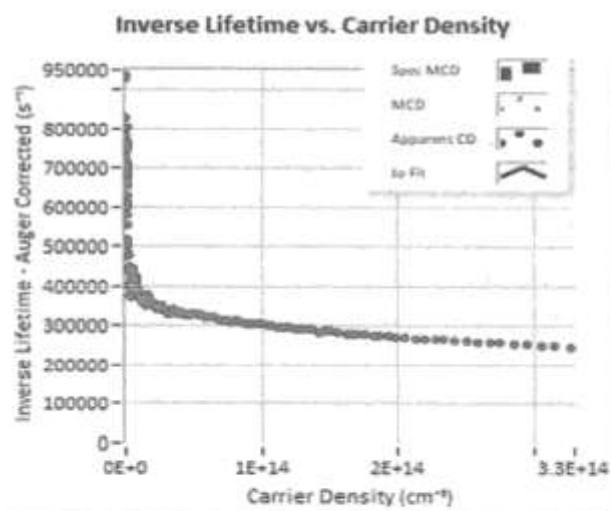


Рисунок 7. Зависимость обратного значения времени жизни от концентрации НЗ.

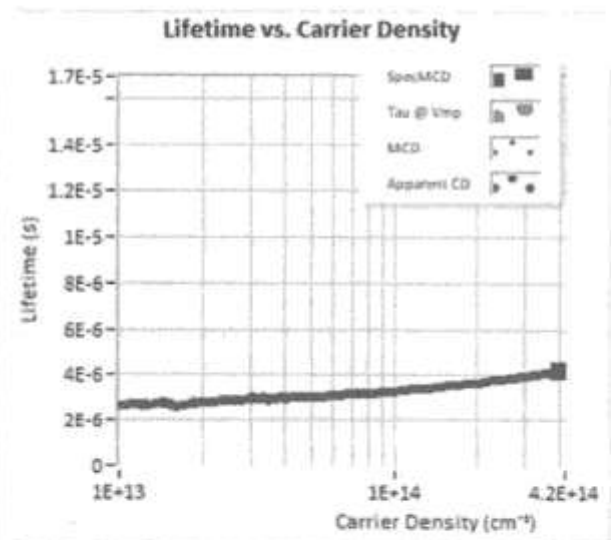


Рисунок 8. Зависимость времени жизни неосновных носителей от концентрации.

На рис. 8 приведен график, отображающий время жизни (в отличие от его обратного) как функцию избыточной концентрации НЗ. В этом случае нет необходимости вычитания Оже-рекомбинации и еще раз показаны как концентрация основных, так и неосновных НЗ.

IV. Заключение

Измерительная установка Sinton WCT-120 рассчитана на измерение эффективного времени жизни, в то время как промышленность требует измерения объемного времени жизни НЗ. Указанные физические величины существенно различаются друг от друга. Если измерения проводят на непассивированных полупроводниковых образцах, более четко выявляется их различие по форме релаксационной кривой в зависимости от точки локализации фоточувствительных датчиков по плоскости образцов [19]. В настоящее время наиболее совершенным материалом с минимальным содержанием неконтролируемых примесей является монокристаллический кремний для микроэлектроники. Поэтому эталон и стандартные образцы объемного времени жизни неосновных НЗ должны быть изготовлены из этого материала и ориентированы на объемное время жизни неосновных НЗ как важнейшего параметра качества непрямозонных полупроводников [20]. Стандартные образцы с известным временем жизни и размерами, рекомендованными в международном стандарте [21], могут быть оптимальными при использовании их для калибровки и проверки как контактных, так и бесконтактных средств измерения этого параметра. Но при этом необходимо четко регламентировать процедуру расчета эффективного времени жизни, пересчета его в объемное, или условия измерения, при которых эти параметры совпадают [22-25].

Метаданные

On dynamic characteristics of nonequilibrium charge carriers in silicon wafers

R. Aliev, A.O. Kurbanov, Kh. Izzatillaev

Andijan State University, University str. 129, 170100, Andijan, Uzbekistan

The article is devoted to the presentation and discussion of the primary results of an experimental study of the possibility of using the modern "transient

photoconductance method" and "non-contact quasi steady state photoconductivity method" for a more accurate, accelerated and non-destructive determination of the lifetime of charge carriers in silicon wafers, intended as a base material for the manufacture of high-speed p - n -microelectronic devices and high-performance solar cells. It is shown that the method of quasi-stationary photoconductivity is based on the following principles: illumination of the research object with a long, slowly decaying light pulse; simultaneous measurement of sample surface conductivity and incident light intensity as functions of time; determining the level of generation of electron-hole pairs in the semiconductor material from the measured value of the intensity of the incident light at each moment of time; determination of the quasi-equilibrium concentration of charge carriers, based on the measured value of the surface conductivity at each moment of time; calculation of the effective lifetime of minority charge carriers in the quasi-equilibrium approximation.

Keywords: silicon, lifetime of minority charge carriers, photoconductivity, solar cell, recombination.

Литература (References)

- [1] P.A. Borodovskiy, A.F. Buldigin, A.S. Tokarev. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* **38**, No.9, 1043 (2004).
- [2] S. Zaynobidinov, A.O. Kurbanov. *Nauchny vestnik Buharskogo gosuniversiteta* **69**, №1.2 (2018).
- [3] S.Zaynobidinov, A.O. Kurbanov. *Scientific-technical journal FerPI* **24**, 1.5, 90 (2020).
- [4] M.J. Kerr, A. Cuevas. *Semicond. Sci. Technol* **17**, No.1, 35 (2002).
- [5] A. Richter et al. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 16 (2012).
- [6] S. Zaynobidinov, A.O. Kurbanov. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser: Yestestvenniye nauki* **2**, No.2, 81 (2019).
- [7] Maksym Plakhotnyuk, Rasmus Schmidt Davidsen, Radu Malureanu, Eugen Stamate. *Lifetime nano-structured black silicon. Photovolt. Appl.* **1** (2016).
- [8] J. Benick et al. *IEEE J. Photovoltaics* **7**, No 5, 1171 (2017).
- [9] J. Hirsch et al. *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.* **374**, 252 (2016).
- [10] T. Pagava. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* **38**, No.6, 665 (2004).
- [11] Ussama A.I. Elani. *Journal of King Saud University* **22**, 9 (2010).
- [12] S. Zaynobidinov, A.O. Kurbanov. *Uzbek Journal of Physics* **20**, No.2, 105 (2018).
- [13] Y. Wan et al. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 23 (2015).
- [14] C.E. Kendrick, J.M. Redwing. *Semiconductors and Semimetals* **94**, 185 (2016).
- [15] D. Macdonald, R.A. Sinton, and A. Cuevas. *Journal of Applied Physics* **89**, 2772 (2001).
- [16] S. Zaynobidinov, A.O. Kurbanov. *Petersburg Journal of Electronics* **92**, No.3, 11 (2018).
- [17] H. Nagel, C. Berge, and A.G. Aberle. *Journal of Applied Physics* **86**, 6218 (1999).
- [18] R. Sinton, A. Cuevas. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2510 (1996).
- [19] S.P. Kobeleva, I.M. Anfimov, I.V. Shemerov, L.P. Xolodniy, I.V. Borzix, V.V. Ptashinskiy. *Standartniye obraztsi* No.1, 16 (2015).
- [20] S.P. Kobeleva, P.B. Lagov, I.V. Shemerov. *Standartniye obraztsi* No.3, 10 (2013).
- [21] SEMI M F1535-94 «Standard Test Methods for Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers by Noncontact Measurement of Photoconductivity Decay by Microwave Reflectance» (Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 1994).
- [22] I.M. Anfimov, S.P. Kobeleva, M.D. Malinkovich, I.V. Shchemerov, O.V. Toporova, Y.N. Parkhomenko. *Russian Microelectronics* **42**, Issue 8, 448 (2013).
- [23] V.K. Khanna. *Progress in Quantum Electronics* **29**, 59 (2005).
- [24] D.K. Schroder. *ECS Transactions* **3**, Issue 4, 321 (2006).
- [25] D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh, A.I. Baranov, I.A. Morozov, A.O. Monastyrenko. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* **4**, 217 (2020).

Кремний пластинасидаги номувозанатий заряд ташувчиларнинг динамик характеристикаси хақида

Р. Алиев, А.О. Курбанов, Х. Иззатиллаев

Андижон давлат университети, Университет кўч., 129, 170100, Андижон, Ўзбекистон

Ушбу мақола тезкор p - n ўтишли асбоблар ва юкори самарадорликка эга бўлган қуёш батареяларини тайёрлашда асосий материал бўлган кремний пластинасидаги заряд ташувчилар яшаш вақтини аниқроқ, тез ва бузилишларсиз ўлчашнинг замонавий усуллари "Ўтиш усули" ва "Контактсиз квазистационар фотоўтказувчанлик усули" дан фойдаланиш имкониятларини экспериментал ўрганишнинг дастлабки натижаларини тақдим этиш ва муҳокама қилишга бағишланган. Квазистационар фотоўтказувчанлик усули қуйидаги принципларга асосланганлиги кўрсатилган: тадқиқот объектини узок ва секин сўнувчи импульси ёруғлик билан ёритиш; бир вақтнинг ўзида намунанинг сиртий ўтказувчанлигини ва тушган ёруғлик интенсивлигини вақтнинг функцияси сифатида ўлчаш; яримўтказгич моддадаги электрон-ковак жуфтларининг ҳосил бўлиш даражасини ҳар бир вақт momentiдаги тушаётган ёруғлик интенсивлигининг ўлчанган қийматида аниқлаш; ҳар бир вақт momentiда ўлчанган сиртий ўтказувчанликка асосланиб заряд ташувчиларнинг квазимувозанат концентрацияларини аниқлаш; квазимувозанат яқинлашув асосида асосий бўлмаган заряд ташувчилар яшаш вақтини ҳисоблаш.

Калит сўзлар: кремний, асосий бўлмаган заряд ташувчилар яшаш вақти, фотоўтказувчанлик, қуёш элементи, рекомбинация.

Проявление в спектрах комбинационного рассеяния света активационных процессов в суперионных трифторидах типа LnF_3

Ф.Р. Ахмеджанов*, С.З. Мирзаев, Т.Ш. Мустафаев, Г.С. Нуждов

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

Получена 16.04.2021

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

Исследованы энергетические параметры процесса теплового разупорядочения кристаллической решетки в суперионных кристаллах типа LaF_3 . Рассмотрен новый подход к интерпретации энергетических параметров внутреннего движения, полученных методом комбинационного рассеяния света. Показано, что значения энергий активации, определенные из температурной зависимости ширины линий комбинационного рассеяния света во много раз меньше энергий, определяющих процесс термоактивированного разупорядочения решетки LnF_3 .

Ключевые слова: квазиупругий, суперионный проводник, фазовые превращения, кристаллическая решетка, междоузлие, оптический контур, активационная энергия

The energy parameters of the process of thermal disordering of the crystal lattice in superionic crystals of the LaF_3 type are investigated. A new approach to the interpretation of the energy parameters of internal motion, obtained by the method of Raman light scattering, is considered. It is shown that the values of the activation energies determined from the temperature dependence of the linewidth of Raman light scattering are many times lower than the energies determining the process of thermally activated disordering of the LnF_3 lattice.

Keywords: quasi-elastic, superionic conductor, phase transformations, crystal lattice, interstice, optical contour, activation energy.

I. Введение

В обширном классе твердотельных ионопроводящих соединений суперионные (СИ) кристаллы с размытым фазовым переходом (ФП) представляют собой особую группу твердых материалов, в которых фазовые превращения связаны с тепловым разупорядочением одной из кристаллических подрешеток в определенном интервале температур. ФП при этом характеризуются переходом кристалла из диэлектрического (ДЭ) состояния в суперионное (СИ). В первом приближении в СИ фазе кристаллическая решетка таких материалов представляет собой “квазжидкость”

из подвижных ионов, которая может перемещаться в подрешетке неподвижных ионов. Таким образом, эти материалы занимают промежуточное положение между жидкостью и твердым телом.

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве объекта исследования активационных процессов в СИ кристаллах с размытым фазовым переходом были выбраны трифторид лантана LaF_3 и его аналоги структурного типа тисонита – LnF_3 ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}$). Кристаллы легких трифторидов редких земель

представляют собой твердые электролиты с проводимостью порядка 10^{-5} – 10^{-3} S/cm [1–3]. При этом переход из ДЭ фазы в СИ состояние в кристаллах LnF_3 совершается в некотором интервале температур и не сопровождается значительной перестройкой структуры кристаллической решетки [4, 5]. Например, разупорядочение анионной подрешетки в кристалле LaF_3 происходит в диапазоне температур ≈ 180 – 460 К и продолжается до температуры плавления кристалла. При этом в области ≈ 180 – 300 К разупорядочение решетки определяется активным движением в подрешетке ионов F_1 , составляющих $2/3$ от общего числа ионов фтора. Оставшиеся ионы фтора F_2 и F_3 образуют вместе с ионами металла базовые анионно-катионные плоскости. Подрешетки этих ионов разупорядочиваются при температурах, превышающих 400 – 420 К.

Исследования СИ материалов с помощью электрофизических, теплофизических и акустических методов [3, 6–9], как правило, позволяют изучать внутреннюю подвижность лишь на макроскопическом уровне, поскольку во всех этих экспериментах длина волны зондирующего излучения во много раз превосходит характерные размеры элементарных ячеек. Используемые в этих методах частоты $\sim 10^3$ – 10^8 с $^{-1}$ не позволяют непосредственно исследовать особенности внутриячейного движения, которые для подавляющего числа СИ материалов проявляются в области 10^{10} – 10^{12} с $^{-1}$. Таким образом, указанные выше методы не позволяют изучать в кристаллической решетке трифторидов реальные процессы, связанные с высокой подвижностью ионов одной из подрешеток.

С этой точки зрения для исследования процессов разупорядочения в твердых телах наиболее эффективными, на наш взгляд, являются методы комбинационного рассеяния света в области спектра от 5 – 10 до 10^2 – 10^3 см $^{-1}$, позволяющие детектировать процессы, связанные с движением атомов в решетке с характерными значениями энергий в интервале 10^{-3} – 10^{-1} эВ. Более того, спектры неупругого рассеяния света несут большой объем информации именно о микроскопических деталях строения молекул и их изменениях, а не о молекуле в целом, как, например, в случае электронных спектров [10]. Эффективное использование КР-спектроскопии для изучения мельчайших особенностей в

ячейном перемещении ионов обусловлено высокой чувствительностью параметров колебательных линий к микроскопическим изменениям межйонных взаимодействий [11]. По этой причине значительная часть результатов исследования активационных процессов в суперионных трифторидах типа LnF_3 в широком интервале температур получена методом комбинационного рассеяния (КР) света, детально описанным в [12].

В настоящей работе на основе детального анализа КР-спектров кристаллов LnF_3 и внутриячейных перемещений ионов фтора рассматривается новый подход к определению энергетических параметров аномально интенсивного внутреннего движения в анионной подрешетке этих материалов. Для правильной интерпретации полученных результатов важно понимать, каким образом получаемые из оптических спектров характеристические величины связаны с параметрами, определяющими движение отдельных ионов. Например, прыжки ионов по решеточным позициям определенным образом должны проявляться в оптических спектрах. В то же время на параметры спектров КР (частотный сдвиг фоновой линии, её ширина, интенсивность и др.) влияют не сами перемещения ионов, а вызванные ими изменения в среде [11, 12].

III. Результаты эксперимента и их анализ

Анализ частотного сдвига линий КР в широком интервале температур позволил сделать вывод, что в кристаллах LnF_3 в области фазовых превращений (≈ 250 – 360 К) эффекты ангармонизма практически не влияют на особенности фоновых спектров [12]. Однако при более высоких температурах влияние ангармонических эффектов на ширину КР-линий может быть значительно большим. Поэтому в пренебрежении ангармоническим вкладом в области фазовых превращений уширение колебательных линий в основном связано с затуханием, определяемым перемещением ионов фтора в решеточные междоузлия (рис. 1), и в первом приближении такое уширение описывается выражением [12]:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_a / kT). \quad (1)$$

Здесь Γ_0 является шириной линии в области высоких температур, параметр E_a представляет величину энергии, которую затрачивает система частиц на изменение своей конфигурации и ха-

рактически характеризуется разностью потенциальной энергии системы в начальном и конечном положениях подвижной частицы.

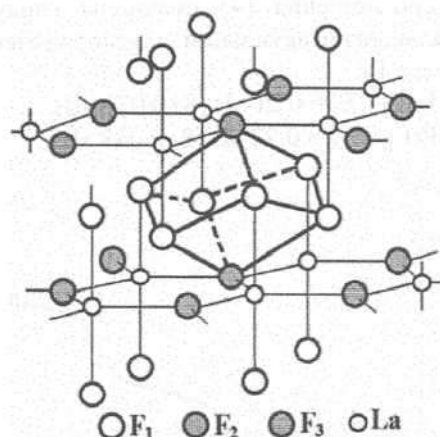


Рисунок 1. Схематический рисунок междоузлия кристаллической решетки LaF₃.

В большинстве случаев при определенной температуре в решетке твердого тела перемещается лишь некоторая часть ионов из массива потенциально подвижных частиц. При этом тепловая энергия подвижного иона идет, в основном, на увеличение его потенциальной энергии в новом решеточном положении, а также на приращение потенциальной энергии ближайших N частиц, которые “почувствовали” такое перемещение (рис. 2).

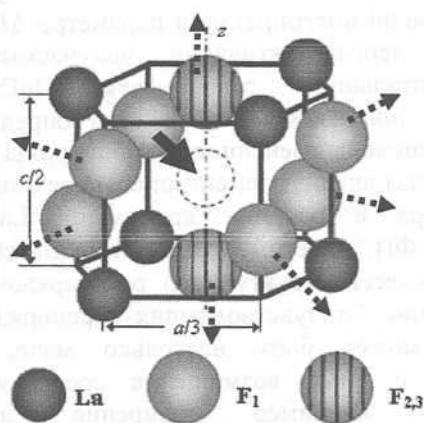


Рисунок 2. Локальные перемещения ионов фтора в окрестностях образования пары узел-междоузлие.

Иными словами, увеличение решеточной энергии при единичном акте разупорядочения, называемое энергией разупорядочения решетки

E_a , осуществляется в виде распределения E_a на $N+1$ частицу, включая подвижный ион (рис. 3).

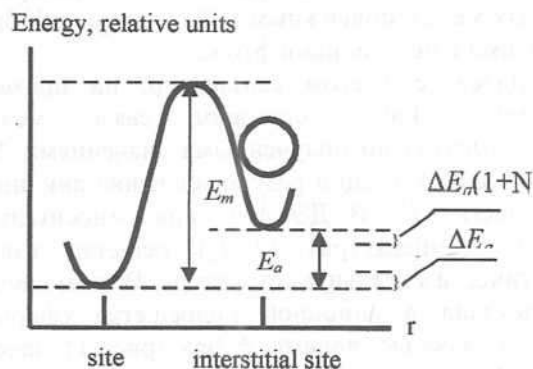


Рисунок 3. Распределение энергии между ионами в окрестностях обрезывания пары узел-междоузлие.

В настоящее время нет определенного критерия такого распределения тепловой энергии между ионами. Между тем, предположение о том, что в первом приближении тепловая энергия E_a , полученная подвижным ионом, делится примерно поровну между ним и N ближайшими частицами, представляется достаточно разумным. При таком предположении можно ожидать, что каждый из $(N+1)$ ионов получает в среднем энергию

$$\Delta E_a = E_a / (N + 1). \quad (2)$$

Именно на эту избыточную энергию ΔE_a реагируют частицы среды изменением своих энергетических (в частности, колебательных) состояний, обуславливая тем самым изменение параметров линий колебательного спектра. Таким образом, ширина колебательных линий описывается выражением типа (1), где энергию активации разупорядочения E_a следует заменить энергией ΔE_a :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp(-\Delta E_a / kT). \quad (3)$$

Как известно, в любой термодинамической системе всегда есть “горячие” и “холодные” частицы, которые заметно влияют на кинетику активационных процессов. Поэтому в СИ материалах собственное структурное разупорядочение происходит всегда в некотором интервале температур. Следовательно, при анализе температурной зависимости ширины колебательных линий для определения энергии активации разупорядочения решетки E_a следует учитывать соотношение (2), связывающее энергии ΔE_a и E_a . Таким образом, исследуя температурное изменение ширины ли-

ний комбинационного рассеяния $\Gamma(T)$, мы имеем дело не с самим значением E_a , а с его малыми частями в виде средних значений ΔE_a , распределенных между подвижным ионом фтора и N ближайшими к нему ионами фтора.

Далее, с учетом сказанного, на примере кристалла LaF_3 установим связь между экспериментально полученными значениями ΔE_a и энергией активации разупорядочения анионной подрешетки E_a . В ДЭ фазе при относительно низких температурах ($T < T_c$) решетка имеет практически идеальную структуру. В этом случае междоузлия в анионной подрешетке сформированы восемью ионами фтора (рис. 1): шесть ионов F_1 образуют боковые ребра междоузлия, в то время как два иона F_2 (или F_3) образуют “шапочки” вдоль оси Z . Согласно [2, 14], в ДЭ фазе в области температур 160–260 К разупорядочиваются отдельные ионы F_1 , составляющие ребра междоузлий. При этом между анионно-катионными плоскостями образуются отдельные дефекты Френкеля. Пусть в ДЭ фазе приращение энергии E_a решетки, полученное при перемещении F_1 в ближайшее междоузлие, распределяется между восемью ионами фтора: подвижным F_1 , пятью F_1 , оставшимися на ребрах междоузлия, и двумя “шапочками” F_2 (F_3). Тогда значение ΔE_a , полученное по аррениусовской форме зависимости $\Gamma(1/T)$, и энергия активации разупорядочения E_a подрешетки F_1 связаны соотношением

$$\Delta E_a \approx E_a/8. \quad (4)$$

В то же время для суперионного состояния ($T \geq T_c = 262$ К, [6]) максимальная доля ионов фтора, переместившихся в междоузлие, определяется параметром $g(1+g)^{-1}$, где фактор $g=1/6$ – относительная доля междоузлий [13, 14], $(1+g)^{-1}=0.86$ – заселенность междоузлий и узлов ионами фтора при условии, что они энергетически близки. Причем в СИ состоянии доля разупорядоченных ионов F_1 достигает наибольшего значения, что уменьшает общее число ионов, формирующих ребра междоузлия, с шести до пяти. Тогда энергия E_a распределяется поровну между семью ионами фтора: пятью ионами фтора, которые остались в узлах и формируют ребра междоузлия, и двумя “шапочками” F_2 (или F_3):

$$\Delta E_a = E_a/7. \quad (5)$$

На рис. 4 приведены результаты эксперимента для кристаллов LaF_3 (I) и PrF_3 (II). Для диэлектрической фазы (участок 3 на рис. 4) с учетом соотношения (4) получены следующие значения энергии активации разупорядочения E_a подрешетки F_1 :

для LaF_3 $E_a = 0.21$ эВ (8×0.026 эВ);

для PrF_3 $E_a = 0.22$ эВ (8×0.028 эВ).

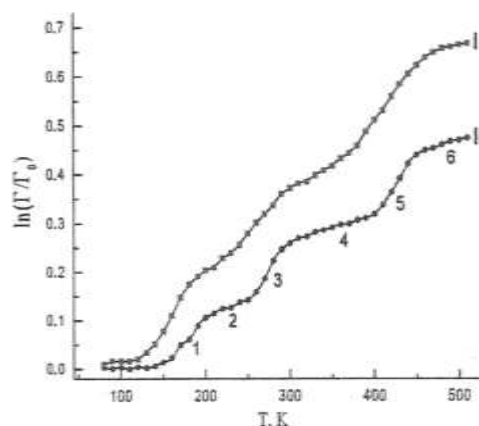


Рисунок 4. Температурные зависимости ширины δ линий 370 и 376 см^{-1} соответственно для LaF_3 (I) и PrF_3 (II).

В этих выражениях 0.026 эВ и 0.028 эВ – экспериментальные значения энергии ΔE_a . Для участка 4 в СИ фазе с учетом (5) получено значение $E_a = 0.04$ эВ (7×0.006 эВ) для LaF_3 и PrF_3 [14].

При такой интерпретации параметра ΔE_a все значения энергии активации, получаемые из экспериментальной зависимости $\ln \Gamma = f(T)$, становятся понятными и физически определенными на основе примененного нами подхода.

Завершая анализ элементарных перемещений иона фтора в решетке кристаллов LaF_3 с размытым ФП, отметим одно обстоятельство. В начале процесса структурного разупорядочения число частиц, “почувствовавших” беспорядок в решетке, может быть настолько мало, что связанные с ними возмущения среды и их следствия, например уширение линий колебательного спектра, составляют очень малую величину.

Между тем, оптический прибор фиксирует некоторое приращение $\Delta \Gamma(T)$ ширины спектральной линии при условии, что его аппаратная функция не превосходит величины этого приращения. В результате, от чувствительности приемного

детектора зависит некоторое пороговое значение сигнала, ниже которого прибор не фиксирует происходящие в среде изменения. Следовательно, лишь при превышении порогового значения сигнала возможно получение надежных оптических спектров и проведение анализа их параметров.

IV. Заключение

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

Поскольку процесс “плавления” решетки суперионного кристалла начинается с разупорядочения отдельных атомов, то при малой их концентрации (на начальном этапе разупорядочения решетки) спектрометр не способен зарегистрировать влияние малого беспорядка на параметры спектральных линий.

Для каждого случая регистрации колебательного спектра СИ кристаллов имеет место пороговое значение концентрации разупорядоченных ионов, начиная с которого можно обнаружить влияние температуры и структурного беспорядка на свойства среды и параметры спектральных линий.

При анализе ширины колебательных линий нужно учитывать то, что в соотношении, описывающем зависимость ширины линий спектра от температуры, в показателе экспоненты значение энергетического параметра определяет не энергию активации разупорядочения решетки, а энергию активации уширения колебательных линий в спектре КР.

Метаданные

Vizualization of activation processes in superionic trifluorides LaF_3 in combination spectra of light scattering

F.R. Akhmedzhanov, S.Z. Mirzaev, T.Sh. Mustafaev, G.S. Nuzhdov

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

The energy parameters of the process of thermal disordering of the crystal lattice in superionic crystals of the LaF_3 type are investigated. A new approach to the interpretation of the energy parameters of internal motion, obtained by the method of Raman light

scattering, is considered. It is shown that the values of the activation energies determined from the temperature dependence of the linewidth of Raman light scattering are many times lower than the energies determining the process of thermally activated disordering of the LnF_3 lattice.

Keywords: quasi-elastic, superionic conductor, phase transformations, crystal lattice, interstice, optical contour, activation energy.

Литература (References)

- [1] A. Rhandour, J.M. Reau, S.F. Matar, S.B. Tian, P. Hagenmuller. *Mat. Res. Bull.* B 20, No.11, 1309 (1985).
- [2] A.F. Privalov, I.V. Murin. *FTT B* 41, No.9, 1616 (1999).
- [3] M.E. Omari, J. S negas, J.-M. R au. *Solid State Ionics B* 107, No.3, 281 (1998).
- [4] A.F. Privalov, O. Lips, F. Fujara. *J. Phys.: Condens. Matter. B* 14, No.17, 4515 (2002).
- [5] L.S. Garashina, B.P. Sobolev, V.B. Alexandrov, Yu.S. Vishnyakov. *Kristallografiya B* 25, No.2, 294 (1980).
- [6] A.E. Aliev, V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, *FTT B* 39, No.9, 1548 (1997).
- [7] A.E. Aliev, A.Sh. Akramov, N.H. Tashmuhamedova. *FTT B* 31, No.2, 263 (1989).
- [8] A.E. Aliev, L.N. Fershtat, P.K. Khabibullaev, *Teplofizika vysokikh temperatur B* 22, No.3, 473 (1984).
- [9] C. Tien, E.V. Chamaya, A.B. Sherman. *FTT B* 46, No.9, 1578 (2004).
- [10] R.T. Bailey, R.F. Barrow, D.A. Long, D.J. Millen. *Infrared and Raman Studies of Molecular Motion* Royal Society of Chemistry B 2, 173 (1974).
- [11] M. Kardona, G. G nterodt. *Rassejanie sveta v tverdykh telakh* (Mir, Moscow, 1985).
- [12] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, H.T. Sharipov. *Neorganicheskie materialy B* 46, No.6, 745 (2010).
- [13] V.S. Gorelik, A.V. Vdovin, V.N. Moiseenko. *Preprint FIAN* No.14, 66 (2003).
- [14] V.F. Krivorotov, P.K. Khabibullaev, A.A. Fridman, H.T. Sharipov. *Neorganicheskie materialy B* 46, No.7, 875 (2010).

LnF_3 типдаги суперионик трифторидларда нурни фаоллаштириш жараёнларининг Раман спектрларида намоён бўлиши

Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, Т.Ш. Мустафаев, Г.С. Нуждов

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Д рмон й ли 33, 100125 Тошкент Ўзбекистон

Ёруғликнинг комбинацион сочилиш усули билан LaF_3 типдаги суперионик кристаллари панжараларида тартибсиз иссиқлик жараёнларининг энергетик параметрлари ўрганилди. Олинган ионлар ич-

ки ҳаракатнинг энергетик параметрларини талқин қилишнинг янги ёндашуви кўриб чиқилди. Комбинацион ёруғликнинг тарқалишининг чизикли кенглиги-нинг ҳароратга боғлиқлигидан аниқланган активация энергиялари қийматлари LaF_3 панжарасининг иссиқликдан фаоллаштирилган тартибсизланиш жараёнини белгилайдиган энергиялардан бир неча барабар паст эканлиги кўрсатилган.

Калит сўзлар: суперионик ўтказгич, фазавий трансформациялар, кристалл панжаралар, оралик тугун, активизация энергияси.

Механизм комбинаторного синтеза распыленных кластерных ионов $Nb_nO_m^-$

Ш.Т. Хожиев^{1,2*}, И.О. Косимов¹, Ш.К. Кучканов², С.Е. Максимов², Д.М. Муродкобилов³, В.М. Ротштейн²

¹Институт биоорганической химии им. О.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, 100125, Ташкент, Узбекистан

²Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

³Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова, ул. Университетская, 4, 100095, Ташкент, Узбекистан

Получена 05.02.2021

* Corresponding author: e-mail Khojiev69@bk.ru, Phone: +998 903 59 1477

При распылении поверхности ниобия пучками ионов Xe^+ в атмосфере кислорода изучены масс-распределения и мономолекулярные распады эмиттированных кластеров $Nb_nO_m^-$ по всем стехиометрически возможным направлениям фрагментации. Исследование процессов фрагментации селективированных распыленных кластеров $Nb_nO_m^-$ свидетельствует, что NbO_2 , NbO_3 и Nb_2O_5 , наряду с O и O_2 , являются наиболее вероятными нейтральными фрагментами при распадах и могут рассматриваться как строительные блоки кластеров $Nb_nO_m^-$. Показано, что образование и мономолекулярная фрагментация кластеров $Nb_nO_m^-$ описываются в рамках статистического комбинаторного механизма рекомбинации, но с учётом сильной неравновесности процесса.

Ключевые слова: кластер, масс-распределения, фрагментация, оксид ниобия, механизм комбинаторного синтеза.

The unimolecular decays on all stoichiometrically possible fragmentation channels of the emitted $Nb_nO_m^-$ clusters under sputtering of niobium surface by Xe^+ ion beams and blowing by oxygen have been studied. The study of the fragmentation processes of selected sputtered $Nb_nO_m^-$ clusters indicates that NbO_2 , NbO_3 and Nb_2O_5 , along with O and O_2 , are the most probable neutral fragments during decays and can be considered as building blocks of $Nb_nO_m^-$ clusters. It is shown that the formation and monomolecular fragmentation of $Nb_nO_m^-$ clusters are described within the framework of the statistical combinatorial recombination mechanism, but taking into account the strong non-equilibrium of the process.

Keywords: cluster, mass distributions, fragmentation, niobium oxide, mechanism of combinatoric synthesis.

1. Введение

Современный этап развития ионных технологий характеризуется всё более широким пучком молекулярных и кластерных частиц для решения многочисленных исследовательских и прикладных задач [1]. Это существенно стимули-

ровало интерес к эффективным методам получения кластеров различной стехиометрии и изучения их фундаментальных свойств. Ионное распыление [2, 3] имеет ряд преимуществ перед другими способами генерации кластеров, поскольку позволяет подбором распыляемого материала и сорта бомбардирующих ионов полу-

чать структуры, которые сложно синтезировать другими методами, а высокая доля заряженных и возбуждённых частиц обеспечивает значительное удобство проведения исследований, т.к. не требуется дополнительных средств для их возбуждения и ионизации.

Вместе с тем, несмотря на уникальные возможности данного метода, природа процессов, лежащих в основе образования кластеров в процессе ионного распыления, всё ещё остаётся не ясной даже на качественном уровне. Существующие модели образования кластеров под действием ионной бомбардировки имеют общую основу – представления о каскаде столкновений, генерируемого первичным ионом в кристаллической решетке твердого тела [4]. Однако ответы на вопросы, каким образом и в каком состоянии покидают поверхность образующие кластер атомы, могут быть различными [5–11]. Следует отметить, однако, что все эти механизмы и модели образования кластеров [5–11] не учитывают процесса их мономолекулярной фрагментации и существенной трансформации масс- и энергоспектров кластерных ионов с момента их формирования до момента регистрации на детекторе, т.е. построены без учета релаксации внутренней энергии распыленных кластеров после эмиссии. Это обстоятельство принято во внимание в представленном в [12] механизме комбинаторного синтеза, описывающем образование молекулярных кластеров $\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}^-$.

Целью настоящей работы является изучение возможности описания в рамках комбинаторного подхода [12] процессов образования при ионном распылении отрицательных кластеров оксида ниобия Nb_nO_m^- .

II. Методика эксперимента

Исследования эмиссии и фрагментации распыленных кластеров Nb_nO_m^- выполняли на вторично-ионном масс-спектрометре с двойной фокусировкой обратной геометрии [13] по методике [14–17]. Кластеры Nb_nO_m^- генерировались при бомбардировке мишеней Nb ионами Xe^+ под углом 45° при сканировании поверхности в растр 1.5×1.5 мм и напуске O_2 в камеру. Энергия первичных ионов составляла 18.5 кэВ, ионные токи были равны 0.4–0.5 мкА при плотности тока $\sim 10^{-4}$ А·см $^{-2}$.

Методика исследований фрагментации основана на том, что в приборе [13] имеются зоны, в которых возможна прямая регистрация распадов вторичных ионов в различных временных диапазонах. В первой бесполовой зоне S_1 , пространстве между краем иммерсионного объектива и торцом магнитного анализатора, происходят распады кластеров во временном диапазоне 10^{-6} – 10^{-5} с после эмиссии. Во второй бесполовой зоне S_2 , пространстве между выходной границей поля масс-анализатора и входной границей поля энергоанализатора, происходит фрагментация кластеров во временном диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} с.

Если реакцию распада во второй бесполовой зоне S_2 представить в виде:



где $M_n^{\pm}$ – масса материнского иона и $m^{\pm}$ – масса заряженного фрагмента соответственно, то кинетическая энергия образующегося в зоне S_2 заряженного осколка равна:

$$E_f = (m^{\pm} / M_n^{\pm}) e U_0, \quad (2)$$

где U_0 – напряжение ускорения, приложенное к образцу (обычно 5000 В).

Осколочные ионы, образовавшиеся в результате реакции (1) в первой бесполовой зоне S_1 , можно зарегистрировать путем настройки масс-анализатора на пропускание ионов с кажущейся массой M^* [3]:

$$M^* = (m^{\pm})^2 / M_n^{\pm} \quad (3)$$

при одновременной настройке энергоанализатора на энергию E_f , определяемую соотношением (2).

Для характеристики изучаемого процесса распада кластеров использована величина эффективности мономолекулярной фрагментации. Если реакцию распада в выбранной для исследования бесполовой зоне масс-спектрометра представить в виде (1), то, поскольку интенсивность «стабильных» ионов значительно превышает сумму фрагментов, вероятность (в %) фрагментации можно записать:

$$P(M) = [100 I_f(M_{n-k}^{\pm})] / I_m(M_n^{\pm}), \quad (4)$$

где $I_f(m^{\pm})$ – интенсивность оскольных ионов, рождаемых в данной зоне прибора, $I_m(M_n^{\pm})$ – ин-

тенсивность «стабильных» ионов, дошедших до детектора без распада.

III. Результаты и обсуждение

Исследования зависимостей эмиссии отрицательно заряженных кластеров оксида ниобия $Nb_nO_m^-$ ($n=1-5$) свидетельствуют об увеличении их выходов с ростом давления кислорода вблизи поверхности. При максимальном давлении $P=5 \times 10^{-3}$ Па масс-распределение $Nb_nO_m^-$ имеет вид, описанный нами ранее в [14, 15]. Оно характеризуется немонотонным изменением интенсивностей выходов в каждой кластерной серии n с увеличением числа атомов кислорода m (рис. 1).

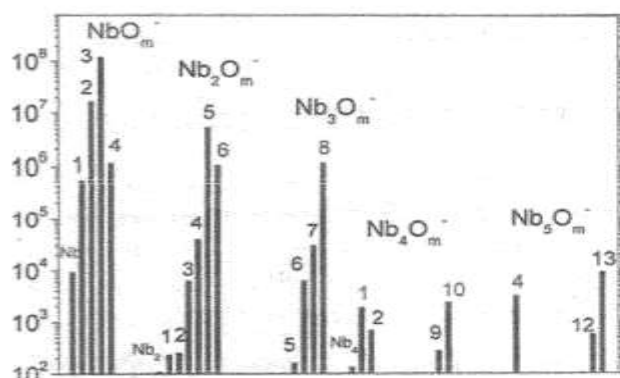


Рисунок 1. Диаграммы интенсивностей кластеров $Nb_nO_m^-$ в зависимости от кластерной серии n при бомбардировке поверхности ниобия ионами He^+ с энергией 18.5 кВ и давлении O_2 в камере бомбардировки $P=5 \times 10^{-3}$ Па [14, 15]

Наибольшую интенсивность в масс-спектре имеет кластер NbO_3^- , наблюдается также эмиссия кластера NbO_4^- , выход которого на два порядка ниже, чем NbO_3^- .

Как и у кластеров $V_nO_m^-$ [14, 15], в каждой кластерной серии можно наблюдать аномально высокие выходы ионов $Nb_nO_m^-$ с определенным отношением атомов Nb к O. При этом кластеры с малым соотношением O к Nb слабо представлены или отсутствуют.

Согласно [19], для нейтральных кластеров оксида ниобия наиболее стабильными являются структуры кластеров Nb_3O_7 , Nb_4O_9 , Nb_4O_{10} и Nb_5O_{12} . Действительно, в нашем спектре масс-отрицательных ионов кластеры с данной стехиометрией характеризуются интенсивными выходами. В то же время более интенсивными в нашем случае являются пики кластеров $Nb_3O_8^-$ и

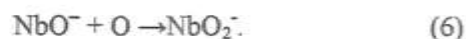
$Nb_5O_{13}^-$, имеющие один дополнительный атом кислорода.

Исследование процессов фрагментации селективированных распыленных кластеров $Nb_nO_m^-$ (см. таблицу) свидетельствует, что NbO_2^- , NbO_3^- и $Nb_2O_5^-$, наряду с O и O_2 , являются наиболее вероятными нейтральными фрагментами при распадах и могут рассматриваться как строительные блоки кластеров $Nb_nO_m^-$ в соответствии с [19].

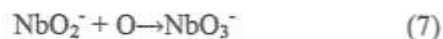
Согласно [12], кластеры формируются при рекомбинации над поверхностью ионов, атомов и молекул, независимо распыленных в индивидуальных каскадах, путём последовательного присоединения продуктов распыления мономеров к активным ионам в результате парных столкновений при их различных сочетаниях между собой. В процессе распыления с поверхности эмиттируют атомарные ионы Nb^- , а также нейтралы O, O_2 , NbO, NbO_2 и др. Следовательно, образование кластеров $Nb_nO_m^-$ может происходить, в соответствии с [12], путём последовательного присоединения данных структурных элементов в различной последовательности. При этом кластерный ион приобретает поступательную и внутреннюю энергию, достаточную для обратного распада, подобно тому, как это происходит при образовании комплексных ионов в бимолекулярных газофазных реакциях. Так, образование кластерного иона NbO^- происходит в реакции:



Для кластера NbO_2^- основной является реакция синтеза:



Аналогично, образование NbO_3^- происходит в основной реакции:



Полная цепочка формирования, н-р, кластера $Nb_3O_8^-$, может быть представлена, исходя из данных таблицы, следующим образом. Вначале происходит последовательное образование кластеров NbO^- , NbO_2^- и NbO_3^- в реакциях (5)–(7). В дальнейшем имеют место реакции:

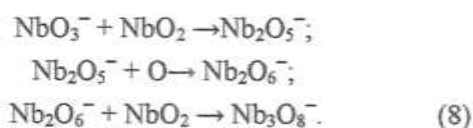


Таблица. Каналы и вероятности $P(\%)$ фрагментации в бесполовых зонах прибора кластеров $Nb_nO_m^-$, распыленных с поверхности Nb ионами He^+ при напуске O_2 .

Кластер	Канал распада	Нейтральный фрагмент	Зона S ₂ , $P(\%)$	Зона S ₁ , $P(\%)$
NbO_2^-	$NbO_2^- \rightarrow NbO^- + O$	O	4.5×10^{-5}	5×10^{-4}
NbO_3^-	$NbO_3^- \rightarrow NbO_2^- + O$	O	3×10^{-4}	8×10^{-3}
NbO_4^-	$NbO_4^- \rightarrow NbO_2^- + O_2$	O_2	2×10^{-4}	3×10^{-3}
	$NbO_4^- \rightarrow NbO_3^- + O$	O	0.22	4.34
$Nb_2O_5^-$	$Nb_2O_5^- \rightarrow NbO_3^- + NbO_2$	NbO_2	1.3×10^{-2}	0.6
$Nb_2O_6^-$	$Nb_2O_6^- \rightarrow NbO_3^- + NbO_3$	NbO_3	1×10^{-2}	0.3
	$Nb_2O_6^- \rightarrow Nb_2O_5^- + O$	O	0.4	7
$Nb_3O_8^-$	$Nb_3O_8^- \rightarrow NbO_3^- + Nb_2O_5$	Nb_2O_5	1×10^{-2}	0.2
	$Nb_3O_8^- \rightarrow Nb_2O_6^- + NbO_2$	NbO_2	4×10^{-3}	0.15
$Nb_4O_{10}^-$	$Nb_4O_{10}^- \rightarrow Nb_3O_8^- + NbO_2$	NbO_2	0.1	
$Nb_5O_{13}^-$	$Nb_5O_{13}^- \rightarrow Nb_3O_8^- + Nb_2O_5$	Nb_2O_5	0.6	

При этом также происходит образование $Nb_3O_8^-$ в параллельном канале



В свою очередь, синтез $Nb_2O_6^-$, из которого образуется $Nb_3O_8^-$ на конечной стадии процесса (8), также наблюдается в параллельной реакции:



С другой стороны, сам кластер $Nb_3O_8^-$ служит основой для образования кластера $Nb_4O_{10}^-$:



IV. Заключение

Проведённое изучение каналов распада $Nb_nO_m^-$ дало возможность определить основные структурные блоки, из которых состоят данные кластеры. В рамках предположения о взаимной обратимости реакций образования кластеров и их мономолекулярного распада совокупность каналов фрагментации кластеров $Nb_nO_m^-$, таким образом, указывает на их формирование в параллельно идущих цепочках реакций комбинаторного синтеза в соответствии с [12]. Ранее, помимо образования молекулярных кластеров $Si_nO_{2n+1}^-$ [12], в рамках данного подхода были описаны также процессы образования кластеров $V_nO_m^-$ [15], Si_n^+ [17] и $Si_nO_m^+$ [18], а также формирование энергоспектров $Si_nO_{2n+1}^-$ [16]. В совокупности с приведёнными в настоящей работе результатами, это

свидетельствует об универсальном характере комбинаторного образования [12] как гомоядерных, так и гетероядерных кластеров при ионном распылении поверхностей твёрдых тел.

Следует отметить, однако, что формализм [12], успешно описывая каналы образования кластерных частиц при распылении, не позволяет количественно оценить относительное распределение интенсивностей распыленных кластеров, для гомоядерных частиц, описываемое степенным законом вида $Y(n) \sim n^{-5}$ [2]. Также в общем случае может иметь место различие между основными каналами образования кластеров, определяемыми статистикой процесса в конкретных условиях, и направлениями их распада, обусловленными энергетической предпочтительностью. Полное качественное описание образования кластеров при ионном распылении может быть дано в рамках синергетических представлений [20], но с учётом комбинаторного характера процесса, показанного в настоящей работе и в [12, 14-18].

Метаданные

Mechanism of combinatorial synthesis of sputtered $Nb_nO_m^-$ cluster ions

Sh.T. Khozhiev^{1,2}, I.O. Kosimov¹, Sh.K. Kuchkanov², S.E. Maksimov², D.M. Murodkobilov³, V.M. Rothstein²

¹Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Mirzo Ulugbek str., 83, 100125, Tashkent, Uzbekistan

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

³Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, University str. 4, 100095, Tashkent, Uzbekistan

The unimolecular decays on all stoichiometrically possible fragmentation channels of the emitted $Nb_nO_m^-$ clusters under sputtering of niobium surface by Xe^+ ion beams and blowing by oxygen have been studied. The study of the fragmentation processes of selected sputtered $Nb_nO_m^-$ clusters indicates that NbO_2 , NbO_3 and Nb_2O_5 , along with O and O_2 , are the most probable neutral fragments during decays and can be considered as building blocks of $Nb_nO_m^-$ clusters. It is shown that the formation and monomolecular fragmentation of $Nb_nO_m^-$ clusters are described within the framework of the statistical combinatorial recombination mechanism, but taking into account the strong nonequilibrium of the process.

Keywords: cluster, mass distributions, fragmentation, niobium oxide, mechanism of combinatoric synthesis

Литература (References)

- [1] V.N. Popok, I. Barke, E.E.B. Campbell, K.-H. Meiwes-Broer, *Surf. Sci. Reports* **66**, 347 (2011).
- [2] A. Wucher, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.* **52**, 405 (2006).
- [3] H.M. Urbassek, W.O. Hofer, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.* **43**, 97 (1993).
- [4] *Sputtering by Particle Bombardment*. Vol. 1. Ed. by R. Berisch (Springer-Verlag, 1981).
- [5] P. Konnen, A. Tip, A.E. de Vries, *Rad. Eff.* **21**, 269 (1974).
- [6] W. Gerhard, *Z. Phys. B* **22**, 31 (1975).
- [7] P. Joyes, *J. Phys. B* **4**, L15 (1971).
- [8] R. Kelly, *Rad. Eff.* **80**, 273 (1984).
- [9] S. Bitensky, E.S. Parilis, *Nucl. Instr. Meth. B* **21**, 26 (1987).
- [10] H.M. Urbassek, *J. Michl. Nucl. Instr. Meth. B* **22**, 480 (1987).
- [11] V.I. Matveev, S.N. Kapustin, *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* **80**, No.2, 113 (2016).
- [12] N.Kh. Dzhemilev, *J. Surf. Invest.* **6**, No.4, 654 (2012).
- [13] A.D. Bekkerman, N.Kh. Dzhemilev, V.M. Rotstein, *Surf. Interf. Anal.* **15**, 587 (1990).
- [14] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, *Uzb. Journ. Phys.* **15**, No.1-2, 1 (2013).
- [15] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, *J. Surf. Invest.* **8**, No.2, 254 (2014).
- [16] N.Kh. Dzhemilev, S.E. Maksimov, Sh.T. Khozhiev, *J. Surf. Invest.* **8**, No.5, 1063 (2014).
- [17] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, *J. Surf. Invest.* **9**, No.2, 400 (2015).
- [18] N.Kh. Dzhemilev, S.F. Kovalenko, S.E. Maksimov, O.F. Tukfatullin, Sh.T. Khozhiev, *J. Surf. Invest.* **11**, No.3, 490 (2017).
- [19] H.N. Deng, K.P. Kerns, A.W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem.* **100**, 13386 (1996).
- [20] S.E. Maksimov, B.L. Oksengendler, N.Yu. Turaev, *J. Surf. Invest.* **7**, No.2, 333 (2013).

$Nb_nO_m^-$ кластер ионларининг комбинатор синтезли чангланиш механизми

Ш.Т. Хожиев^{1,2}, И.О. Косимов¹, Ш.К. Кучканов², С.Е. Максимов², Д.М. Муроджобиллов³, В.М. Ротштейн²

¹ЎзР Фанлар академияси О.С.Содиқов номидаги Биоорганик кимё институти, М.Улугбек кўчаси, 83, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

²ЎзР Фанлар академияси У.О.Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўчаси, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

³И.А.Каримов номидаги Тошкент Давлат Техника Университети, Университет кўчаси, 4, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

Ниобий сиртини, у кислородли муҳитда жойлашганида, Xe^+ ионлари билан бомбардимон қилинганда юзага келадиган $Nb_nO_m^-$ кластерларининг мавжуд бўлган барча стехиометрик йўналишлар бўйича масса тақсимотлари ва мономолекуляр емирилишлари ўрганилган. Чанглантирилган $Nb_nO_m^-$ кластерларининг селектирланган фрагментацияланиш жараёнларини ўрганиш шуни кўрсатадики, O ва O_2 билан бир қаторда, NbO_2 , NbO_3 ва Nb_2O_5 лар чанглантириш жараёнидаги энг мақбул нейтрал фрагментлар сифатида қаралиб, $Nb_nO_m^-$ кластерлар учун энг муҳим бирламчи асос сифатида кўрилиши мумкин. Бундан ташқари, $Nb_nO_m^-$ кластерларининг ҳосил бўлиш ва мономолекуляр фрагментацияланиш жараёнлари статистик комбинатор рекомбинацияланиш механизми орқали тушунтирилиши мумкин эканлиги кўрсатилган. Бунда жараён кучли номувозанатли деб ҳисобланган.

Калит сўзлар: кластер, масса тақсимоти, фрагментация, ниобий оксиди, комбинатор синтез механизми.

Investigation of radiation defects in steatite ceramics SK-1 and SNC by the EPR method

K.Kh. Saidakhmedov^{*1}, I. Nuritdinov¹, M.I. Baydjanov²

¹ Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Ulugbek, 1000214, Tashkent, Uzbekistan

² Urgench branch of Tashkent University of Information Technologies named after Muhammad al-Khorezmi, Al-Khorezmi str. 110, 220100, Urgench, Uzbekistan

Received 03.03.2021

* Corresponding author: skhahramon@yandex.ru Phone: +998 71 289 38 26

Методом ЭПР спектроскопии исследованы спектры γ - и n^0 - γ -реакторно облученных стеатитовых керамик СК-1 и СНЦ. Показано, что под действием больших доз γ -облучения в структуре керамик СК-1 и СНЦ создаются структурные дефекты типа E' -центров. После n^0 - γ -реакторного облучения и дополнительного отжига с последующим γ -облучением в структуре керамик СНЦ создаются парамагнитные дефектные центры типа междоузельных ионов $Me^{2+}+e^-$, которые обусловлены аморфизацией кристаллофазы керамики и созданием обогащенной Mg стеклофазы на границах раздела кристаллических и аморфных фаз.

Ключевые слова: стеатитовая керамика, радиационные эффекты в керамике, граница раздела фаз, структурные дефекты в керамике.

The EPR spectra of γ - and n - γ -reactor irradiated steatite ceramics SK-1 and SNC has been studied. It is shown that structural defects of the E' -center type are created in the structure of the SK-1 and SNC ceramics under the action of high doses of γ -irradiation. After n - γ -irradiation and additional annealing, paramagnetic defect centers such as interstitial $Me^{2+}+e^-$ ions are created in the structure of the SNC ceramics, which are caused by amorphization of the ceramic crystal phase and the creation of a Mg enriched glass phase at the interface between crystalline and amorphous phases.

Keywords: steatite ceramics, radiation effects in ceramics, interphase boundary, structural defects in ceramics.

1. Introduction

Ceramic materials recommended themselves long ago as promising materials and are widely used in various fields of science and technology, including nuclear power in particular nuclear physics equipment due to their unique properties [1]. By radiation resistance, they concede only metals. Therefore, the interest in these materials is still tremendous. Compared with other dielectric materials, for example, single crystals and glasses, they are more stable, and are less time-consuming in production and manufacturing. As men-

tioned above, these materials are widely used in nuclear power engineering, for example, ceramics work efficiently in a shell of the sealed zone near location of nuclear power plants under the influence of complex action of deactivating solutions and intense γ -radiation, as fire barriers in cable corridors, in the active zone of an atomic reactor at high temperatures, in conditions of powerful neutron fluxes and other types of radiation. In this industry in some aspects, ceramics is an irreplaceable material and has been used for a long time [2]. Many parameters of ceramics, such as electrical con-

ductivity, bulk resistivity, dilatometric (TCLE-temperature coefficient of linear expansion) and mechanical properties in active radiation fields are important for the development of specific sites and are studied as a technical parameter. The use of ceramics as structural and electrically insulating material stimulated the work on the applicability of ceramics for specific purposes. All these require knowledge of the regularities of the processes taking place in the radiation field in structural materials. However, the radiation processes in ceramic materials are poorly studied in comparison with other dielectrics. Therefore, the study of radiation-stimulated processes in ceramic materials is relevant both from a scientific and a practical point of view as well. One of the most promising using in nuclear power engineering is magnesia ceramics based on MgSiO_3 , so called steatite ceramics [3].

Steatite ceramic materials are also used as dielectrics in some devices exposed to ionizing radiation and are multiphase systems including crystalline and amorphous phases. In addition, steatite ceramics are used in the manufacture of integrated circuit packages, as well as insulating high-frequency material (bushing insulators, substrates, insulating rings). A characteristic feature of steatite ceramics in comparison with other ceramic materials is its high mechanical strength and low dielectric losses in some materials, for example, high-aluminous materials as GB-7, UV-46, multicolorundum M-23 [3, 4]. In [5-8], we showed that in steatite ceramics SK-1, when exposed to high-dose γ -radiation ($>10^9$ R), radiation defects with high thermal stability are formed, which are observed as peaks of thermo-luminescence (TL), EPR spectra (signal with $g=2.0012$) and diffuse reflectance spectra (DR) ($\lambda=220$ nm). These defects are formed mainly in the crystalline phase of magnesium meta-silicate MgSiO_3 (non-stoichiometric MgSiO_3) or surface layers of grains of the crystalline phase with a defective structure formed.

The purpose of this work is to study, by using EPR method, the nature of radiation defects that are formed in steatite ceramics SK-1 and SNC under the influence of high-dose γ - and n - γ -reactor irradiation.

II. Research samples and experimental method

For investigation we used samples of ceramics of the types SK-1 and SNC, which have a fine crystalline homogeneous structure. The main phases of ceramics are crystals of magnesium meta-silicate MgSiO_3 and glasses of complex content. Crystals of magnesium meta-silicate have an average grain size of 3–8 μm and occupy 60–70% of the volume of the ceramic (see table) [3]. EPR measurements were performed on an ESP-300 spectrometer from Bruker (Germany), at a temperature of 300 K in a 3 cm range (operating frequency of 9 GHz). Measurements of g -factors were carried out by comparison with ESR signals from samples of a stable organic radical of diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) and Mn^{2+} ions in $\text{Mg}(\text{Mn})\text{O}$. The number of spins was determined by comparison with the EPR signal of a reference sample with Mn^{2+} (3-rd and 4-th lines), certified by Central Research Institute of Physical and Technical Measurements (VNIIFTRI). When comparing the signals from the sample and the reference sample, we used a double rectangular resonator, ER-4105-DR, which makes it possible to measure the sample and the reference under absolutely identical experimental conditions. Samples with dimensions of $10 \times 1 \times 1$ mm³ were used for the measurement. Gamma-irradiation of the samples was carried out by γ -quanta of the ^{60}Co isotope with an average energy of $E_\gamma \approx 1.25$ MeV at the dose rates of 100–3500 R/s, doses from 10^6 to 1.5×10^{10} R, at the channel temperature of ~ 303 – 343 K. The neutron irradiation was carried out in sealed quartz ampoules in the waterproof channel of the WWR-SM reactor, INP AS RUZ at a temperature of 313–323 K and the thermal neutron fluence of 5×10^{13} n/cm² (the ratio of fast neutrons to thermal neutrons was 1:10), fluences 10^{17} – 10^{20} n/cm².

The phase-mineralogical composition of steatite materials and the chemical content of glass according to [3, 4] are presented in the table.

Table. Phase-mineralogical composition of steatite materials and the chemical content of glass.

Materials	Phase-mineralogical composition (mass fraction, %)		Glassy phase content (mass fraction, %)							
	Crystalline phase (MgSiO_3)	Glassy phase	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO	ZnO	BaO	Na_2O	K_2O
SNC	69.2	30.8	37.33	4.44	2.92	0.52	17.20	37.0	0.13	0.26
SK-1	71.6	28.4	39.46	3.49	2.68			54.26		0.1

III. Results and discussion

In the initial state, one paramagnetic absorption signal with $g=4.3$ in the low-field part of the spectrum is observed in the EPR spectra of steatite ceramics SK-1 and SNC. No other signals of paramagnetic absorption were observed. Analysis of literature on oxides and silicate compounds [9-12] showed that the paramagnetic absorption signal with $g=4.3$ is observed in many iron-containing compounds, and it is due to iron ions (Fig. 1) in the Fe^{3+} state in tetrahedral coordination.

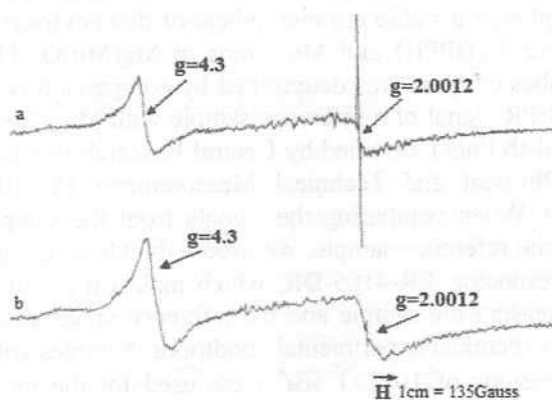


Figure 1. EPR spectra of steatite ceramics SK-1 (a) and SNC (b).

After γ -irradiation with a dose $\sim 2 \times 10^6$ R, along with a slight increase in the signal amplitude with $g=4.3$, one more paramagnetic absorption signal with $g=2.0012$ is observed in the mid-field part of the spectrum, the intensity of which increases without saturation even at exposure doses of 2×10^{10} R (Fig. 1), which indicates the formation of structural defects in the ceramics SK-1 and SNC at high doses of γ -irradiation.

Based on the literature data on silicate compounds, quartz and silicate glasses, and taking into account the similarity of the shape of the line and the EPR parameters of the signal with $g=2.0012$ ($H=5$ G) observed in steatite ceramics SK-1 and SNC, we can conclude that this signal belongs to the E' -center [5-8]. It was found that defect formation occurs mainly at the interface between crystalline (MgSiO_3) and amorphous phases [5-8]. After reactor n - γ -irradiation, similar signals are also observed, and the intensity of the signals was greater than for the γ -irradiated samples (Fig. 2). No other signals were observed.

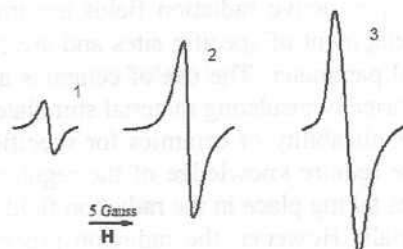


Figure 2. EPR absorption signals with $g=2.0012$ at the samples of steatite ceramics SK-1 and SNC irradiated by γ -rays at the doses 2×10^6 R (1), 2×10^{10} R (2) and neutron fluences at 10^{19} n/cm² (3).

Investigation of the thermal stability of the EPR signal with $g=2.0012$ showed that in SK-1 ceramics it is annealed at a temperature of 773 K (500°C) and after additional γ -irradiation with a dose of 10^6 R it is annealed at temperatures ~ 1173 – 1273 K (900–1000°C). The reason for this difference is described in more detail in [4], therefore, we will not discuss this phenomena.

In contrast to the SK-1 ceramics, an additional paramagnetic absorption signal with $g=1.99$ appears at the "tail" of the signal with $g=2.0012$ in SNC ceramics annealed at a temperature of 773 K, after annealing and additional γ -irradiation at the dose of 10^6 R (Fig. 3 (b)).

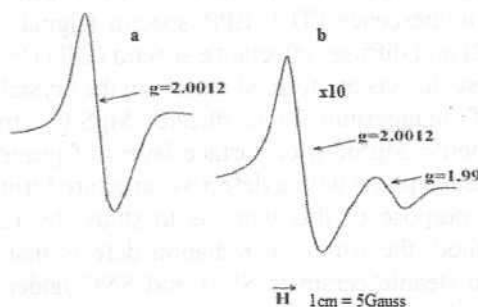


Figure 3. EPR spectra of steatite ceramics SK-1(a) and SNC (b) irradiated by neutron fluence 10^{19} n/cm² with further annealing at the temperature 773 K and additional γ -irradiation at the dose 10^6 R.

In order to understand the reason for the appearance of the paramagnetic absorption signal with $g=1.99$, we investigated the glasses close to the glass phase of these ceramics. In the ceramic glass phases,

paramagnetic absorption signals with $g=1.99$ were not detected even at doses of $\sim 1.5 \times 10^{10}$ R. Consequently, it can be assumed that structural defects are formed mainly in the crystalline phase with disturbed stoichiometry. The EPR spectra of steatite ceramics have not been investigated by this method before, so it is expedient to involve data of other compounds with similar chemical composition. Analysis of literature data showed that a similar situation is observed in silicate glasses of the MeO-SiO_2 system (Me-Mg, Ca). In silicate glasses, the content of alkaline earth oxide affects the resulting radiation defects detected by EPR. With an increase in the MgO (or CaO) content, a broad line appears with $g=1.97$ [13-15]. Proceeding from this, it can be assumed that a metastable phase is formed on the thermal peaks of n - γ -irradiated ceramics, which during subsequent annealing turns into an amorphous phase, where EPR signals with $g=1.97$ are produced with an additional γ -irradiation at a dose of 10^6 R. Apparently, amorphization occurs in the regions of phase separation of the crystalline phase of magnesium meta-silicate MgSiO_3 . As a result, a glass phase, enriched with Mg ions, is formed at the interfaces between the crystalline and glassy phases. On the other hand, it is known that the interval of sintering of steatite ceramics is very narrow, within 1543–1560°C (1816–1833 K) [3]. Therefore, slight deviations from the annealing regime can lead to a change in the chemical content, i.e. regions or local areas with disturbed stoichiometry can be formed. Chemical bonds at the interface boundaries are violated, so the interfaces become locations for accumulations of defects. These features can affect the response to the radiation during influence of radiation and temperature. It should be noted that due to the complex chemical composition of steatite ceramics [3, 4], the direct identification of the paramagnetic absorption signal with $g=1.99$ by the optical method, i.e. the diffuse reflection (DR) spectrum was difficult. In the spectra of irradiated ceramics [6, 7], broad absorption bands (AB) were observed in the visible range of the spectrum, they were assumed to be related to V-type hole centers with disruption of the Si-O-Mg bond with the formation of $\equiv\text{Si}^{3+}\text{-O}^-\text{-Mg}$ and $\equiv\text{Si-O}^-\text{-Mg}$ bonds, it is also possible that this signal is also related to the V-type hole center $\equiv\text{Si}^{3+}\text{-O}^-\text{-Me}$ (Me – alkaline earth metal) [13]. Literature data on alkaline-earth silicate glasses [13-15] of the system MeO-SiO_2 (Me – Mg, Ca, Sr, Ba) showed that the defective paramagnetic centers $g=1.99$ are characteristic

of tetrahedra, in which the Me^{2+} ion left its normal position and moved into the interstitial space Me^{2+}e . This implies that in the SK-1 ceramics after n - γ -irradiation followed by annealing and additional γ -irradiation, there is mainly a breakdown of the siloxane bond according to the scheme: $\equiv\text{Si}^{3+}\text{-O}^-\text{-Me}$ or $\equiv\text{Si-O}^-\text{-Me}$, and in the SNC ceramics, in addition to the above-noted breaks in the siloxane bond, it is observed by the removal of Me^{2+} in interstitial space, with the capture of e, which is attributed to the electronic central interstitial cation characterized with $g=1.97$. In addition, there is a possibility of the influence of the chemical composition of the ceramics on the above-mentioned processes, since there are no admixtures of Ca and Zn in the composition of the ceramic SK-1. At the same time, these impurities are present in the SNC ceramics and can be isovalently replacing the Mg atoms, forming a crystalline phase of the ceramic, with disturbed stoichiometry, increasing the MeO content in amorphous regions.

III. Conclusion

Thus, under the action of large doses of γ -irradiation, structure defects of the E'-center type are created in the structure of the ceramics SK-1 and SNC. Under neutron irradiation and additional annealing followed by γ -irradiation, paramagnetic defect centers such as interstitial Me^{2+}e ions are created in the structure of the SNC ceramics, which are caused by amorphization of the ceramic crystal phase and the creation of a Mg-enriched glass phase at the interfaces between crystalline and amorphous phases.

References

- [1] L. Thomé, S. Moll, A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, and J. Jagielski. Radiation Effects in Nuclear Ceramics. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, Article ID 905474, 13 pages (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/905474>.
- [2] N.S. Kostyukov, M.I. Muminov, S.M. Atrash, M.A. Mukhamedzhanov, N.V. Vasilyev. *Dielectrics and radiation. Radiation conductivity*. (Moscow, Nauka, 2001) [in Russian].
- [3] V.G. Avetkov, E.I. Zinko. *Magnesia electrotechnical ceramics*. (Moscow, Energy, 1973) [in Russian].
- [4] Yu.A. Brusnetsov, V.A. Pruchkin, I.S. Filatov. *Marking of electronic equipment materials*. TSTU Publishing (2006) [in Russian].
- [5] É.M. Gasanov, K.G. Chan, K.K. Saidakhmedov. Action of a high dose of γ -rays on steatite ceramic. *Atomic Energy* 80, No.2, 123-126 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF02414636>

- [6] É.M. Gasanov, K.G. Chan, K.K. Saidakhmedov. Optical absorption spectra of irradiated steatite ceramic. *Atomic Energy* 85, No.3, 258-260 (1998).
<https://doi.org/10.1007/BF02359345>
- [7] M.Z. Amonov, I. Nuritdinov, K.K. Saidakhmedov, et al. Diffuse reflection spectra of irradiated SK-1 ceramic. *Atomic Energy* 111, No.4, 233-235 (2012).
<https://doi.org/10.1007/s10512-012-9492-y>
- [8] M.Kh. Ashurov, É.M. Gasanov, Kim Gen Chan, I Nuritdinov, K.Kh. Saidakhmedov. Luminescence of gamma-irradiated steatite ceramics. *Inorganic materials* 41, No.2, 199-202 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0044-x>
- [9] S.M. Brekhovskikh, V.A. Tyulnin. Radiation-induced centers in inorganic glasses (Moscow, Energoatomizdat, 1988) [in Russian].
https://inis.jaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:20027662
- [10] O.N. Bilan, E.S. Voropai, S.M. Gorbachev et al. *J. Appl. Spectrosc.* 51, 793 (1989).
<https://doi.org/10.1007/BF00659957>
- [11] S.V. Nemilov, A.A. Jilin. Spectrophotometric study of iron oxide in a glassy lead metasilicate in a wide temperature range. *Inorganic Materials* 10, No.3, 513-517 (1974).
- [12] Katsuhisa Tanaka, Kanchi Kamiya, Masaki Matsuoka, Toshinobu Yoko. ESR study of a sol-gel-derived amorphous $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *J. Non. Cryst. Sol.* 94, 365-373 (1987).
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80071-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80071-6)
- [13] V.A. Tyulnin, L.G. Gerasimova. Radiation-induced paramagnetic centers in liquation phases of glasses of system MgO-SiO_2 . *Inorganic Materials (Moscow)* 9, No.8, 1463-1465 (1973) [in Russian].
- [14] V.A. Tyulnin. Structure of glasses of system $\text{MgO-SiO}_2\text{SiO}_2$ and CaO-SiO_2 according to the research results of radiation-induced color centers in them. *Inorganic materials* 7, No.12, 2234-2239 (1971) [in Russian].
- [15] V.A. Tyulnin. Investigations of radiation-induced paramagnetic and optical absorption in glasses of system SrO-SiO_2 and BaO-SiO_2 . *Inorganic materials* 8, No.1, 152-155 (1971) [in Russian].

ЭПР услуги ёрдамида СК-1 ва СНЦ стеатит керамикаларида радиациявий нуқсонлар ҳосил бўлишини ўрганиш

К.Х. Саидрахмедов¹, И. Нуриддинов¹, М.И. Байджанов²

¹ЎзР Фанлар академияси Ядро физикаси институти, Улугбек, 1000214, Тошкент, Ўзбекистон

²Мухаммад Ал-Хоразмий номидаги Тошкент ахборот технологиялари университети, Урганч филиали, Ўзбекистон

ЭПР спектроскопия услуги ёрдамида СК-1 ва СНЦ керамикаларда γ - ва p^0 - γ -реактор нурланиши таъсиридаги спектрлари ўрганилди. Юқори дозали γ -нурланишда СК-1 ва СНЦ керамикалар структурасида E' -типидаги нуқсонлар ҳосил бўлиши кўрсатилди. p^0 - γ -реактор нурланиши ва қўшимча қўйдиришдан кейин γ -нурлантиришда СНЦ керамика структурасида тугунлараро $\text{Me}^{2+}+e^-$ ионлари типидagi парамагнит нуқсонлар ҳосил бўлиб, улар керамика кристалл фазаси аморфизацияси ва кристалл ва аморф чегарасида тўйинтирилган. Mg шиша фазаси ҳосил бўлиши билан асосланади.

Калит сўзлар: стеатит керамикалар, радиациявий нурланиши таъсири, структуравий нуқсонлар

Исследование конформационных свойств пропанола методами квантово-химического моделирования

Л.О. Мейлиев*

Каршинский государственный университет, Кучабог 17, 180117, Карши, Узбекистан

Получена 21.10.2020

* Corresponding author: e-mail: laziz1974@mail.ru, Phone: +998 91 263 51 07

Методом DFT (теории функционала плотности) в приближении B3LYP/cc-pVTZ выполнено квантово-химическое моделирование конформационных свойств молекулы пропанола. Проведено полное сканирование поверхности потенциальной энергии молекулы пропанола, найдены все возможные её конформации. Определены пары энантиомеров, найдены высоты энергетических барьеров между различными конформерами. Рассчитаны оптимальные геометрические структуры, дипольные моменты и энергии различных конформеров пропанола.

Ключевые слова: молекула, конформация, пропанол, спектр, структура, энергетический барьер, колебательный спектр, фазовые состояния, релаксация, диполь.

DFT (density functional theory) method in the B3LYP/cc-pVTZ approximation is used to perform quantum-chemical simulation of conformational properties of the propanol molecule. A complete scan of the potential energy surface of the propanol molecule was carried out, and all its possible conformations were found. Pairs of enantiomers were determined, and the heights of energy barriers between different conformers were found. The optimal geometric structures, dipole moments and energies of various propanol conformers have been calculated.

Keywords: molecule, conformation, propanol, spectrum, structure, energy barrier, vibrational spectrum, phase states, relaxation, dipole.

I. Введение

Как известно, молекулы одноатомных спиртов (за исключением метанола) могут находиться в различных устойчивых конформациях, которые возникают вследствие возможности свободного вращения определенных групп атомов вокруг химических связей C-C и C-O [1-3]. В молекуле пропанола ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) в результате такого вращения изменяются значения двугранных углов C-C-C-O и C-C-O-H, для каждого из которых существуют три устойчивых положения: транс (180°), гош (60°) и гош' (-60°). В литературе при-

нято обозначать значение двугранного угла C-C-O заглавной латинской буквой (T или G), а значение угла C-C-O-H – строчной (t или g) [3-5]. Таким образом, молекула пропанола имеет девять конформеров: Tt, Tg, Tg', Gt, Gg, Gg', G't, G'g, G'g'.

Различия в структуре конформеров проявляются в их колебательных спектрах, поэтому колебательная спектроскопия является информативным методом изучения конформационных свойств молекул. Методы колебательной спектроскопии применялись для исследования конформационного поведения пропанола в различных фазовых состояниях – в газе и жидкости [4], в

матричной изоляции [5, 6], в ультразвуковых пучках [5, 7], в растворах CCl_4 при низких концентрациях [8]. В частности, при изоляции в низкотемпературных матрицах были обнаружены, по меньшей мере, два конформера пропанола, образованных вследствие вращения вокруг оси С-С-С-О, однако четко разделить их проявления в спектрах не удалось [9]. В работе [5] была показана возможность релаксационных переходов между различными конформерами пропанола как в ультразвуковых струях, так и в низкотемпературных инертных матрицах. Для определения конформационного состава пропанола в жидком и газообразном состоянии в работе [4] было предложено использовать положение полосы симметричных валентных С-Н колебаний в CH_2 группе. Применяя такой подход, было показано, что в жидком пропаноле молекулы пребывают преимущественно в транс-ОН конфигурации, а в разбавленном водном растворе пропанола молекулы воды ещё больше стабилизируют эту конфигурацию конформеров пропанола [4]. Во всех упомянутых выше исследованиях важная роль отводится квантово-химическому моделированию структуры и колебательных спектров различных конформеров молекулы пропанола, которое проводилось на различных уровнях теории с использованием различных базисных наборов.

В данной работе описаны результаты квантово-химического моделирования структуры и энергетических параметров различных конформеров молекулы пропанола методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ, а также проведен анализ поверхности потенциальной энергии и определены высоты энергетических барьеров между различными конформерами.

II. Описание метода моделирования

Квантово-химические расчеты, представленные в данной работе, были выполнены с использованием программного обеспечения Gaussian 09 [10]. Для визуализации результатов моделирования и определения геометрических параметров использовали программу GaussView [11]. Квантово-химическое моделирование оптимальной геометрии различных конформеров молекулы пропанола выполняли методом DFT с использованием функционала B3LYP и базисного набора cc-pVTZ.

Для определения полного набора всех возможных конформаций молекул с несколькими

внутримолекулярными вращательными степенями свободы необходимо выполнить полное сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ). При сканировании ППЭ энергия молекулы рассчитывается как функция координат, изменение значений которых приводит к образованию новых конформаций молекулы. Для пропанола такими координатами являются значения двугранных углов С-С-С-О и С-С-О-Н. При сканировании энергетической поверхности этим двум двугранным углам присваивались значения от -180° до 180° . В результате была построена трехмерная поверхность, на которой располагаются 9 локальных минимумов.

III. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана рассчитанная методом DFT:B3LYP/cc-pVTZ поверхность потенциальной энергии молекулы пропанола, девять локальных минимумов которой соответствуют девяти устойчивым конформациям.

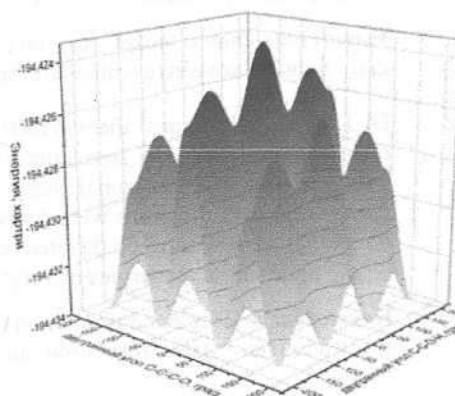


Рисунок 1. Поверхность потенциальной энергии молекулы пропанола.

По значениям энергии в минимумах поверхности можно определить энергию каждого из девяти конформеров пропанола. Для наглядности на рис. 2 полученная поверхность представлена в виде её проекции на плоскость, на которой отмечены локальные минимумы, соответствующие определенным конформерам.

Как видно из рис. 2, пары конформеров Tg и Tg', Gt и G't, G'g и Gg', Gg и G'g' имеют одинаковые энергетические параметры. Это не удивительно, поскольку по своей геометрической структуре такие пары являются зеркальным отображением друг друга и называются энантио-

мерами. Таким образом, из девяти возможных конформеров молекулы пропанола только 5 являются действительно разными.

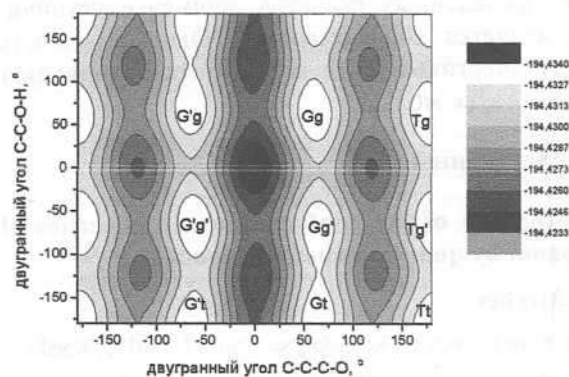


Рисунок 2. Двухмерная проекция поверхности потенциальной энергии молекулы пропанола.

По результатам сканирования ППЭ можно оценить высоту энергетических барьеров между определенными конформерами. Общий анализ формы поверхности показывает, что переходы между конформациями, образованными в результате поворотов вокруг связи С–О, более вероятны, чем между конформациями, возникающими вследствие поворотов вокруг связи С–С.

Как видно из рис. 2, самый низкий барьер наблюдается между конформерами Gt и Gg', его высота не превышает 3.2 кДж/моль. Высота энергетического барьера между конформерами Tt, Tg и Tg' составляет около 7 кДж/моль, между конформерами Gg' и Gg – 10.5 кДж/моль, между конформерами Gg и Tg – 17.6 кДж/моль. Наибольшая высота энергетического барьера до 21 кДж/моль получена для перехода между конформерами Gg и G'g, или Gt и G't.

Для каждого из пяти различных конформеров была проведена оптимизация его геометрической структуры.

Таблица 2. Рассчитанные значения дипольных моментов, полной электронной энергии и свободной энергии Гиббса различных конформеров молекулы пропанола.

Дипольный момент, D	1.43	1.64	1.47	1.61	1.59
Энергия E, хартри	-194.433730	-194.433876	-194.433837	-194.433690	-194.433959
Энергия E, кДж/моль	-510582.975	-510583.358	-510583.256	-510582.870	-510583.576
ΔE , кДж/моль	0.601	0.218	0.32	0.706	0
Свободная энергия Гиббса G, хартри	-194.353496	-194.353540	-194.353474	-194.353226	-194.353428
Свободная энергия Гиббса G, кДж/моль	-510372.28	-510372.396	-510372.223	-510371.571	-510372.102

В табл. 1 собраны геометрических параметров всех рассмотренных конформеров молекулы пропанола: межатомных расстояний, а также углов С–С–С и С_α–О–Н. Индексами α, β и γ обозначены соответственно ближайший к функциональной группе ОН атом углерода, второй и третий от неё.

Как видно из табл. 1, геометрические параметры различных конформеров (за исключением тех, которые непосредственно определяют конформер – двугранных углов С–С–С–О и С–С–О–Н) практически не меняются. Так, отклонение в длинах связей С–С и С–О не превышает 0.007 Å, что составляет менее 0.5%, а длина связи О–Н изменяется на 0.001 Å, т.е. всего на 0.06%. Величины углов между связями С–С–С и С–О–Н варьируют в пределах 1°, то есть их отклонение составляет 0.5%.

Таблица 1. Рассчитанные методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ геометрические параметры различных конформеров молекулы пропанола.

Конформер	Tt	Tg	Gt	Gg'	Gg
C _α –C _β , Å	1.518	1.524	1.519	1.525	1.525
C _β –C _γ , Å	1.527	1.528	1.528	1.528	1.527
C–O, Å	1.426	1.424	1.427	1.426	1.426
O–H, Å	0.961	0.962	0.961	0.961	0.962
C–C–C, °	112.61	112.64	113.48	113.71	113.48
C _α –O–H, °	108.78	108.41	108.84	108.66	108.34

Кроме того, для рассмотренных структур были найдены значения их дипольных моментов, полной электронной энергии и свободной энергии Гиббса при температуре 298.15 К и давлении 1 атм. Для удобства анализа информации значения энергий приведены в различных единицах измерения, с учетом того, что 1 хартри = 2626 кДж/моль.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наибольший дипольный момент имеет конформер Tg, а наименьший – Tt. В целом, значения дипольных моментов различных конформеров варьируют в пределах 12%. Интересно отметить, что значения дипольного момента конформеров не коррелируют со степенью их стабильности. Стабильность конформера определяется по значению его полной электронной энергии – наиболее устойчивой является та структура, энергия которой соответствует значению глобального минимума на поверхности потенциальной энергии. Наименьшую энергию, согласно данным табл. 2, имеет конформер Gg, и это значит, что такая структура является наиболее устойчивой. Стоит отметить, что в работах [5, 7], как наиболее устойчивая структура, была определена Gt конформация. Однако, разность в энергиях этих конформеров составляет примерно 0.3 кДж/моль, поэтому такое расхождение может быть связано с погрешностью метода. Рассчитанные значения разности между энергией наиболее устойчивой конформации и энергиями остальных конформеров также приведены в табл. 2. Результаты расчетов показывают, что наибольшее отличие от энергии глобального минимума наблюдается для конформера Gg' – 0.706 кДж/моль, то есть можно сделать вывод, что конформация Gg' является наименее устойчивой.

IV. Заключение

В результате полного сканирования поверхности потенциальной энергии молекулы пропанола были найдены все девять возможных конформаций этой молекулы, определены четыре пары энантиомеров и рассчитаны высоты энергетических барьеров между различными конформерами. Самым низким оказался барьер между конформерами Gt и Gg', его высота 3.2 кДж/моль, а самым высоким барьер между парами конформеров Gg и G'g, а также Gt и G't, его величина составляет 21 кДж/моль.

Выполненные расчеты геометрических параметров конформеров пропанола показали, что межмолекулярные расстояния и углы между связями практически не зависят от структуры конформера. Кроме того, для пяти различных конформеров были найдены их энергии и дипольные моменты. Наибольший дипольный момент (1.64 Д) имеет конформер Tg, а наименьший – Tt (1.43 Д). Наименьшее значение энергии, которое соот-

ветствует наиболее устойчивой конформации, имеет конформер Gg. В соответствии с результатами проведенных расчетов, наименее устойчивым является конформер Gg'. Однако разность между энергиями этих конформеров составляет всего 0.7 кДж/моль.

Метаданные

Investigation of the conformational properties of propanol by quantum chemical modeling

L.O. Meyliev

Karshi State University, Kuchabag str., No. 17, 180119, Karshi,

DFT (density functional theory) method in the B3LYP/cc-pVTZ approximation is used to perform quantum-chemical simulation of conformational properties of the propanol molecule. A complete scan of the potential energy surface of the propanol molecule was carried out, and all its possible conformations were found. Pairs of enantiomers were determined, and the heights of energy barriers between different conformers were found. The optimal geometric structures, dipole moments and energies of various propanol conformers have been calculated.

Keywords: molecule, conformation, propanol, spectrum, structure, energy barrier, vibrational spectrum, phase states, relaxation, dipole.

Литература

- [1] Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, A. Vasylieva, V. Pogorelov, R. Platakyte, J. Stocka, I. Doroshenko. *J. Mol. Liq.* **278**, 362 (2019).
- [2] I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, L. Meyliev, B. Kuyliev. *Ukrainskiy fizicheskiy jurnal* **65**, 289 (2020).
- [3] L. Meyliev, B. Kuyliev, I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy. *Uzbek Journal of physics* **22**(3), 182 (2020).
- [4] Y. Yu, Y. Wang, N. Hu, K. Lin, X. Zhou, S. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10563 (2016).
- [5] T.N. Wassermann, M.A. Suhm, P. Roubin, S. Coussan. *J. Mol. Struct.* **1025**, 20 (2012).
- [6] I.Yu. Doroshenko, V. Balevicius, G.A. Pitsevich, K. Aidas, V. Sablinskas, V.E. Pogorelov. *Fizika Nizkikh Temperatur* **40**(12), 1384 (2014).
- [7] T.N. Wassermann, P. Zielke, J.J. Lee, C. Cézar, M.A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **111** (31), 7437 (2007).
- [8] K. Beć, Y. Futami, M.J. Wójcik, Y. Ozaki. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (19), 13666 (2016).
- [9] T. Lotta, J. Murto, M. Räsänen, A. Aspö. *Chem. Phys.* **86**, 105 (1984).
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al. *Gaussian 09. Revision D.01* (2009).
- [11] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *Gauss View, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission* (2009).

**Пропанолнинг конформацион хоссаларини
квант-кимёвий моделлаштириш усули
ёрдамида тадқиқ этиш**

Л.О. Мейлиев

Қарши давлат университети, Кўчабоғ 17, 180117,
Қарши, Ўзбекистон

B3LYP/cc-pVTZ яқинлашувидаги DFT (зичлик функционал назарияси) усули асосида пропанол молекуласининг конформацион хоссаларини кванто-кимёвий моделлаштириш амалга оширилди. Пропанол молекуласининг потенциал энергия юзасида тўлиқ сканерлаш ўтказилди ва унинг барча мумкин бўлган конформацияси топилди. Энантиомерлар жуфтликлари аниқланди ва турли конформерлар орасидаги энергия тўсиқларининг баландлиги топилди. Ҳар хил пропанол конформерларининг оптимал геометрик тузилиши, дипол моментлари ва энергиялари ҳисобланди.

Калит сўзлар: молекула, конформация, пропанол, спектр, структура, энергетик тўсиқ, тебранма спектр, фазовий ҳолат, релаксация, диполь.

Начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения при диффузии примесного углерода из объема

Р.М. Абдуллаев*, М.А. Захидова, З.Р. Гиясова

Национальный университет Узбекистана, улица Университетская 4, 100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 13.05. 2021

* Corresponding author: e-mail rahmatillah@mail.ru, Phone: +998909505677

В работе с использованием масс-спектрометрической техники и поверхностной ионизации молекул CsCl изучены начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения, получаемые путем диффузии из объема. Экспериментально установлено, что рост второго слоя углерода формируется с нижней части первого слоя углеродной пленки, образованной на поверхности металла. Выяснен механизм роста углеродной пленки на поверхности рения, который отличается от механизма роста углеродной пленки, получаемой на поверхности металла путем адсорбции и диффузии.

Ключевые слова: углеродная пленка, начальная стадия роста, поверхность металла, ионизация, диссоциация молекул, графитовая пленка, десорбция.

In this work, using mass spectrometric techniques and surface ionization of CsCl molecules, the initial stages of the carbon film growth on the surface of rhenium by the diffusion from the bulk, were studied. It has been experimentally established that the growth of the second layer of carbon is formed from the bottom of the first layer of the carbon film formed on the metal surface. It has been clarified that the mechanism of growth of a carbon film on the surface of rhenium differs from the mechanism of growth of a carbon film obtained on the surface of a metal by adsorption and diffusion.

Keywords: initial stages of growth, carbon film, the metal surface, ionization, dissociation of molecules, graphite film, desorption.

I. Введение

Многие важнейшие процессы гетерогенного катализа, физической электроники, металлофизики, вакуумной и электровакуумной техники сопровождаются выделением углерода на поверхности металлов. Углерод выделяется на поверхности промышленных катализаторов при переработке углеродсодержащих продуктов. Реальный катализатор представляет собой систему металл-углерод. При масс-спектрометрическом анализе углеводородов углерод накапливается на поверх-

ности металлических термоэмиттеров электронов и ионов. Выделение углерода приводит к существенному изменению эмиссионных, адсорбционных и каталитических свойств металлов. Монослой графита на поверхности металлов платиновой группы препятствует гетерогенным каталитическим реакциям диссоциации. Например, при образовании монослоя графита на поверхности иридия степень диссоциации молекул CsCl при температуре ~1000 К уменьшается от единицы до $\sim 10^{-5}$ [1].

Исследование физических процессов, протекающих на поверхности при сегрегации или конденсации чужеродных атомов, в первую очередь, необходимо для микропленочной техники. В данной работе изучены начальные стадии роста углеродной пленки на поверхности рения, получаемой путем диффузии из объема.

Для исследования свойств углеродной пленки применен метод, основанный на каталитической диссоциации молекул CsCl, поток которых с плотностью ν направлен на поверхность. При этом поверхностная ионизация (ПИ) молекул CsCl идет в две стадии: каталитическая диссоциация молекул на поверхности $\text{CsCl} \rightarrow \text{Cs} + \text{Cl}$ и последующая ионизация атомов цезия Cs с поверхности $\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$.

В эксперименте, регистрируя токи ионов Cs^+ , десорбирующих с поверхности, можно получить информацию не только о процессе ионизации, но также о предшествующем ему процессе каталитической диссоциации молекул на поверхности. Количественной мерой активности катализатора в реакциях диссоциации молекул CsCl служит степень диссоциации:

$$\beta = \frac{\nu - \nu_{\text{CsCl}}}{\beta},$$

где ν — поток молекул, адсорбирующих на поверхность; ν_{CsCl} — поток молекул, десорбирующих с поверхности. Выбор CsCl обусловлен тем, что для молекул CsCl практически во всех тугоплавких металлах $\beta=1$, т.е. поверхность металлов является активным катализатором при диссоциации. Это даёт возможность определить β более простым экспериментальным способом, как отношение токов ионов Cs^+ , десорбирующих с исследуемой (I_c) и каталитически активной поверхности (I_a):

$$\beta = \frac{I_c}{I_a}.$$

Этот метод настолько чувствителен, что позволяет определить наличие на пассивной поверхности отдельных атомов и кластеров, а также всякое изменение структуры поверхности, которое сопровождается изменением «валентного» состояния поверхности. Например, в работе [2] впервые показано, что отдельные атомы и кластеры самария, нанесенные на пассивный носитель (иридий, покрытый монослоем графита), приводят к эффективной каталитической диссо-

циации молекул CsCl. Каталитическую диссоциацию молекул CsCl можно использовать для высокочувствительного детектирования атомов и их кластеров, адсорбированных на нейтральных подложках при очень малой степени покрытия (углеродом) ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-8}), что трудно осуществить другими методами.

В работе [3] с помощью метода ПИ CsCl изучен механизм начальных стадий роста пленки углерода, получаемой путем вакуумного напыления углерода на иридий в интервале температур 800–1700 К. Показано, что при заданной плотности потока ν атомов углерода имеется узкая температурная область T_{ix} , выше которой на поверхности иридия вырастает графитовая пленка монокристаллической толщины, при этом многослойная углеродная пленка не растет по механизму послойного роста. Графитовые островки во втором слое уже образуются на поверхности графитовых островков первого слоя, когда в первом слое еще имеются незаполненные области с углеродным «газом».

Рассмотрен вопрос о топографии многослойной пленки углерода: по мнению авторов, топография многослойной пленки углерода, получаемой на иридии путем вакуумной конденсации при $T < T_1$, характеризуется наличием нижней сплошной части (ряда двумерных слоев графита) и верхней не сплошной части толщиной в несколько атомных слоев, содержащих множество слоистых графитовых вершин.

II. Экспериментальные исследования

Определение величины β для изучаемой поверхности рения с пленкой углерода сводилось к измерению с помощью масс-спектрометрической техники двух ионных токов цезия: I_1 при ПИ молекул CsCl на чистой поверхности рения ($\beta=1$) и I_2 при ПИ того же потока молекул на изучаемой поверхности ($\beta=I_2/I_1$).

На входе магнитного масс-спектрометра помещалась поликристаллическая рениевая проволока диаметром 150 мкм. Температурную обработку рениевой проволоки проводили медленно в течение 4–5 часов нагреванием до температуры ~ 230 К, в это время происходила рекристаллизация и очистка проволоки от примесей. На центральную часть нити поступали потоки атомов Cs и молекул CsCl из двух испарителей. Регистрировались электронный ток и ток ионов цезия.

Эффективная электронная работа выхода рениевых проволок после термообработки оказалась равной 5.2 ± 0.1 эВ.

Науглероживание рениевых образцов производилось путём их выдержки в нагретом состоянии в парах бензола. При всех степенях покрытия рения углеродом между работой выхода проволоки и потенциалом ионизации V атомов цезия выполнялось соотношение $\phi - V \gg kT$, т.е. происходила практически полная ионизация атомов цезия, так как в данных опытах коэффициент ПИ молекул был численно равен степени их диссоциации. Науглероживание рения проводилось при температуре выше 800 К (при $T < 800$ К в пороговой области ПИ ионы цезия не десорбируют). Опыты проводили при высоком вакууме с остаточным давлением $P \leq 5 \times 10^{-9}$ тор цезия недесорбируются).

Результаты эксперимента показали, что выдержка рения при фиксированном токе накала I_n в парах бензола при давлении $P = (10^{-5} - 10^{-4})$ тор длительное время не сказывалась на ионизации атомов цезия из молекул CsCl, но приводила к небольшому уменьшению термоэлектронного тока. При дальнейшей выдержке образца в бензоле наблюдалось резкое уменьшение тока ионов цезия из молекул CsCl и резкое увеличение термоэлектронного тока.

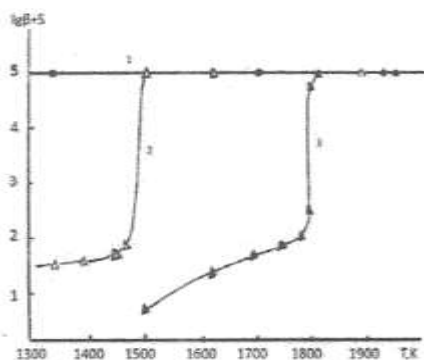


Рисунок 1. Зависимость $\lg \beta = f(T)$ при ПИ атомов Cs (1) и молекул CsCl (2,3) на рении при выдержке его в парах бензола. $P = (4-5) \times 10^{-5}$ тор, $T \sim 1800$ К, 2 – после 25 мин выдержки, 3 – после 60 мин выдержки.

На рис. 1 (кривые 2, 3) представлены температурные зависимости $\lg \beta$ для ионов цезия из молекул CsCl для предварительно науглероженного рениевого образца, полученного после откачки паров бензола. В узкой области температур $\Delta T \sim (50-100)$ К вблизи T_n (условно назовем порого-

вой температурой) наблюдалось резкое изменение эффективности поверхностной ионизации молекул. В пороговой области ионизации молекул при $T > T_n$, $\beta_{\text{CsCl}} = 1$ ($\phi \approx 5.2$ эВ), а при $T < T_n$, $\beta_{\text{CsCl}} = 10^{-4} - 10^{-3}$ ($\phi \sim 4.7$ эВ).

Величина пороговой температуры зависела от времени выдержки образца в парах бензола и от температуры T_1 науглероживания. С увеличением времени выдержки пороговая температура смещалась в область более высоких температур и приближалась к T_1 (рис. 1). После достижения температуры T_1 дальнейшая экспозиция рения в парах бензола при той же температуре не приводила к заметному смещению пороговой температуры в область $T > T_1$. Для смещения пороговой области к $T > T_1$ нужно было выдержать образец в парах бензола при $T > T_1$.

Высокотемпературная обработка науглероженного образца в вакууме приводила к перемещению пороговой области в сторону низких температур (рис. 2). После прогрева образца в течение ~ 10 мин (при $T \sim 2000$ К) пороговая область ионизации молекул CsCl практически совпадала с пороговой областью ионизации атомов цезия. При таких температурах наблюдалась термическая десорбция углерода с поверхности рения.

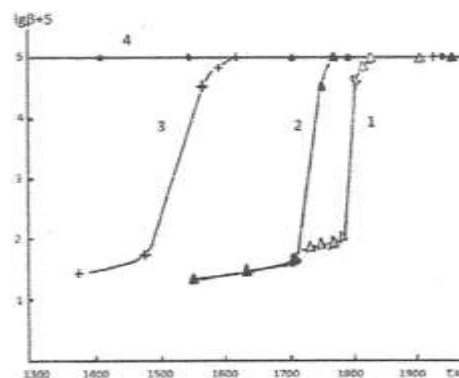


Рисунок 2. Зависимости $\lg \beta = f(T)$ после высокотемпературного прогрева науглероженного рениевого образца в вакууме: 1 – для науглероженного образца перед высокотемпературным прогревом, 2 – после 5–6 час прогрева при $T = 1850$ К, 3 – после минутного прогрева при $T = 2000$ К, 4 – при поверхностной ионизации атомов Cs на поверхности чистого и науглероженного рения.

III. Обсуждение результатов

Процессы, происходящие при науглероживании рения, выдержанного в нагретом состоянии в парах бензола, можно объяснить следующим об-

разам. Молекулы бензола на поверхности металла адсорбируют с высоким коэффициентом прилипания. Вероятно, из адсорбированной молекулы сначала отщепляются атомы водорода, а затем происходит разрушение более сильно связанного углеродного скелета. Освободившиеся атомы углерода могут одновременно участвовать в двух процессах: в растворении и в образовании углеродной пленки на поверхности. Опыт показывает, что пока $n_2 < n_{2м}$ (n_2 – концентрация углерода в ближайшей к поверхности плоскости междоузлий, $n_{2м}$ – то же при предельной растворимости) происходит только растворение, а поверхность металла даже при значительных плотностях потока бензола остается практически свободной от углерода. Это свидетельствует о том, что углерод при этих температурах T_n достаточно быстро диффундирует в объем металла. Когда n_2 сравнивается с $n_{2м}$, растворение закончивается и начинается накопление углерода на поверхности. Максимальная толщина слоя углерода, имеющего графитовую структуру [4], получаемого при таком способе на поверхности металла, составляет один монослой. Это объясняется тем, что на валентно насыщенной поверхности графитового слоя молекулы бензола не диссоциируют и быстро с ней десорбируют.

С изменением температуры рения происходит перераспределение углерода между поверхностью и объемом образца. При $T > T_n$ и $n_2 < n_{2м}$ практически весь углерод находится в растворенном состоянии. При $T < T_n$ и $n_2 > n_{2м}$ избыточный углерод из объема металла переходит к границам зерен, на поверхность и дефектом решетки. В зависимости от условий науглероживания сегрегация может привести к образованию пленок разной толщины. Так, в работах [5, 7] экспериментально изучена диффузия углерода в рении. На основе экспериментальных данных показано, что при диффузии углерода концентрация примеси на поверхности зависит от температуры и может сильно отличаться от концентрации примеси в объеме твердого тела. Например, при концентрации примеси в объеме твердого тела, не превышающей концентрацию, соответствующую предельной растворимости, на поверхности образуется монослой примеси, хотя её объемная концентрация может быть очень маленькой (концентрация углерода в объеме рения в этих опытах не превышала трех атомных процентов).

Анализ результатов показывает, что количества углерода в объеме рения при понижении температуры (от 1800 К до 900 К) достаточно для заполнения поверхности рения не только одним монослоем, а несколькими слоями углеродной пленки. Если дальнейший рост углеродной пленки формируется сверху первого слоя пленки, то это можно было бы обнаружить методом ПИ молекул CsCl, но данный метод отрицает этот вариант роста углеродной пленки [2, 3]. Исключив данный вариант, можно предположить, что второй слой пленки начинает формироваться снизу первого слоя. Для этого первый слой графита должен быть приподнят с поверхности образца на значительное расстояние (~ 4 Å), а между слоями не существует электронного обмена и действует ван-дер-ваальсово взаимодействие. Подобная ситуация наблюдается при формировании монокристаллического слоя графита, между слоями которого могут располагаться атомы металлов.

Результаты экспериментов [6-8] показали, что первый слой графита приподнят над поверхностью иридия. В них изучали адсорбцию атомов калия и цезия на поверхность иридия, покрытого монослоем графита. Оказалось, что валентно ненасыщенные края графитовых островков замкнуты молекулами металла. Это говорит о том, что графитовые пленки могут искривляться, что подтверждается на примере фуллеренов, имеющих сферическую форму [9-13].

Полученные в работе результаты по росту углеродных пленок на поверхности рения могут быть использованы при эксплуатации их в контакте с углерод содержащими средами.

Метаданные (на английском)

Initial stages of growth of carbon film on the iridium surface at the diffusion of carbon impurity from a volume

R.M. Abdullaev, M.A. Zakhidova, Z.P. Giasova

National University of Uzbekistan, University Street, 4, 100174, Tashkent, Uzbekistan

In this work, using mass spectrometric techniques and surface ionization of CsCl molecules, the initial stages of the carbon film growth on the surface of rhenium by the diffusion from the bulk, were studied. It has been experimentally established that the growth of the second layer of carbon is formed from the bottom of the first layer

of the carbon film formed on the metal surface. It has been clarified that the mechanism of growth of a carbon film on the surface of rhenium differs from the mechanism of growth of a carbon film obtained on the surface of a metal by adsorption and diffusion.

Keywords: initial stages of growth, carbon film, the metal surface, ionization, dissociation of molecules, graphite film, desorption.

Литература (References)

- [1] A.Ya. Tontegode. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni d.f.m.n. (Leningrad, Fiz.-Tekh. AN SSSR, 1974).
- [2] A.Ya. Tontegode, R.M. Abdullaev, F.K. Yusipov. Dissotsiatsiya molekul CsCl na passivnoy poverkhnosti s nanosenymi kataliticheskimi aktivnymi tsentrami - atomami i klasterami samariya. *Kinetika i kataliz* **22**, 999-1005 (1981).
- [3] R.M. Abdullaev, A.Ya. Tontegode. Nachal'nye stadii rosta uglerodnoy plenki na iridii. *Kristallografiya* **28**, 1007-1012 (1983).
- [4] N.A. Kholin. Zakonomernosti rosta i svoystva uglerodnoy plenki na iridii metodom elektronnoy Oje spektroskopii. Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni k.f.m.n. (Leningrad, FTI im. A.F. Ioffe AN SSSR (1981).
- [5] A.Ya. Tontegode, R.M. Abdullaev, Yu.K. Yusipov. Izuchenie diffuzii vnedreniya atomov mezhdu poverkhnost'yu i ob'emom tverdykh tel. Diffuziya ugleroda v renii. *ZhTF* **9**, 1904-1914 (1975).
- [6] V.N. Ageev, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, N.A. Kholin. Izuchenie monoatomnoy plenki grafita na granyakh (111) i (100) iridiya metodom Oje spektroskopii. *FTT* **24**, 780-786 (1982).
- [7] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Adsorbtsiya atomov kaliya na iridii pokrytom monosloem grafita. *Pis'ma v ZhTF* **7**, 1112-1124 (1981).
- [8] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Izuchenie prirody adsorbtsionnoy svyazi mezhdu grafitovymi ostrovkami i iridiem. *ZhTF* **52**, 9550-962 (1982).
- [9] R. Rosei, M. De Crescenzi, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia, P. Perfetti. Structure of graphitic carbon on Ni (111): a surface extended-energy-loss fine-structure study. *Phys. Rev.* **28**, 1161-1173 (1983).
- [10] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usifov. Initial stages of silicon, sulfur and carbon adsorption on Mo (100). *Phys. Low-Dim. Struct.* **9**, 79-86 (1994).
- [11] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usifov, Yu.S. Grushko. Intercalation by Co molecules of a monolayer graphite film on iridium. *Mol. Mat.* **4**, 217-219 (1994).
- [12] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, Yu.S. Grushko. Issledovanie plenki fullerita na poverkhnosti iridiya metodom EOS. *Pis'ma v ZhTF* **57**, 712-714 (1993).
- [13] E.A. Zakhidov, M.A. Zakhidova, A. Kokhkhlov, V.O. Ku-vondikov. Raman spectroscopy of interface between a thin nanostructures ZnO film and fullerene C60. *Journal Optics and Spectroscopy* **122**, No.4, 607-614 (2017).

Ренийнинг углеродли аралашмаси сиртида диффузия туфайли ҳосил бўладиган углеродли пленканинг ўсиш жараёни

Р.М. Абдуллаев, М.А.Захидова, З.Р. Гиясова

Ўзбекистон миллий университети, Университет кучаси, 4-уй, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Ушбу ишда масс-спектрометрик техника ёрдамида CsCl молекулаларининг сиртий ионизацияси усулини қўллаш орқали рений сиртида унинг хажми орқали диффузия йўли билан ҳосил бўладиган углерод қатламининг ўсиши ўрганилган. олинган натижалар шуни кўрсатадики, углероднинг иккинчи қатлами унинг биринчи моно қатлами остида шакллана бошлайди. Металл сиртида адсорбция ва диффузия йўли билан олинадиган углерод қатламининг шаклланиш механизмлари билан боғлиқ қонуниятлар аниқланган.

Калит сўзлар: углерод қатлами, ўсишнинг бошланғич босқичи, металл сирти, молекулалар дисоциацияси, графит қатлам, ионлашиш, десорбция.

Карботермический синтез нанопорошков карбида кремния с использованием микрокремнезема

Б.М. Абдурахманов¹, М.Ш. Курбанов¹, У.М. Нуралиев^{*1}, В.М. Ротштейн¹, У.Н. Рузиев²

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

²НПО по производству редких металлов и твердых сплавов Алмалыкского ГМК, ул. Хайдарова 1, 111709, Чирчик, Узбекистан

Получена 16.02. 2021

* Corresponding author; e-mail u.nuraliyev@mail.ru, Phone: +998 97 703 37 85

Карботермическим восстановлением микрокремнезема, представляющего собой высокодисперсные техногенные отходы производства технического кремния и ферросилиция, содержащего 95-97 масс.% аморфной двуокиси кремния, синтезированы микро и нанопорошки карбида кремния. Показано, что этим путем могут быть синтезированы 4H, 6H и 3C полиморфы карбида кремния. Установлено, что размер синтезированных частиц карбида кремния зависит от размеров частиц используемого углеродистого восстановителя.

Ключевые слова: синтез, карбид кремния, микрокремнезем, микро-и нанопорошки, полиморфы карбида кремния, размеры частиц.

By carbothermic reduction of microsilica, which is a highly dispersed technogenic waste from the production of technical silicon and ferrosilicon, containing 95-97 wt.% amorphous silicon dioxide, micro- and nanopowders of silicon carbide have been synthesized. It is shown that by this way 4H, 6H and 3C polytypes of silicon carbide can be synthesized. It has been established that the size of the synthesized silicon carbide particles depends on the particle size of the used carbonaceous reducing agent.

Key words: synthesis, silicon carbide, microsilica, micro- and nanopowders, silicon carbide polytypes, particle sizes.

1. Введение

Карбид кремния (SiC) обладает широким спектром полезных физико-химических свойств, таких как: высокая твердость и прочность, низкая плотность, термическая и химическая стойкость. Благодаря этому SiC имеет широкий спектр применения в различных областях науки и отраслях промышленности. Так, наряду с использованием в многофункциональных керамических изделиях, одной из важнейших сфер

применения SiC является его использование в качестве широкозонного полупроводника в электронике, особенно востребованного в силовой электронике, ввиду работоспособности электронных приборов на основе карбида кремния при более высоких температурах и мощностях, чем приборы, изготовленные на основе кремния.

В этой связи первоочередной интерес представляют работы, направленные на развитие

и освоение передовых технологий получения SiC, особенно в части синтеза микро- и наноразмерных порошков этого материала, поскольку такие порошки используются в качестве упрочняющей фазы в различных покрытиях и являются компонентами конструкционной керамики и других материалов, потребляемых в ответственных изделиях оборонной и космической техники.

Для синтеза микро и наноразмерных порошков SiC используются плазменные процессы [1-3], микроволновой нагрев [4, 5], карботермическое восстановление кремнезема (SiO_2) [6], химическое осаждение из газовой фазы [7], золь-гель метод [8] и другие, которые подробно описаны в [9, 10].

В последнее время для синтеза высокодисперсных порошков карбида кремния ведутся исследования с использованием микрокремнезема (МКЗ) [11, 12]. МКЗ, известный в литературе также как микросилика, высокодисперсная двуокись кремния или силикатный дым, является, наряду с газообразной двуокисью углерода (CO_2), одним из главных видов техногенных отходов карботермического электродугового производства технического кремния и ферросилиция. Благодаря высокой дисперсности и соответственно большой удельной поверхности частиц и высокому содержанию в них SiO_2 , составляющему 95–97 масс.%, МКЗ используется в качестве добавок для улучшения свойств бетонов, так как позволяет увеличить их прочность на сжатие, износо- и морозостойкость [13].

Одним из важных и новых направлений применения МКЗ является его возврат в составе брикетов в основное производство рядовых марок технического кремния и практически любых марок ферросилиция [14, 15], что повышает рентабельность и улучшает экологические показатели этих производств. Показано также, что использование микрокремнезема для синтеза порошков SiC позволяет уменьшить стоимость производства и открывает перспективы для управляемого регулирования электрофизических характеристик этого продукта [16].

В настоящей работе приведены результаты исследования карботермического восстановления МКЗ для синтеза микро- и нанопорошков карбида кремния с применением двух видов углеродистого восстановителя.

II. Эксперимент и материалы

В качестве кремнезёмного сырья использован МКЗ, представляющий собой техногенные отходы производства ферросилиция АО «Узбекский металлургический комбинат». Использованный микрокремнезем содержит 95–97 масс.% SiO_2 с размерами аморфных частиц-глобул от ~10–20 нм до 250 нм. Как и МКЗ других производителей технического кремния и ферросилиция [13], микрокремнезем, примененный нами, обнаруживает склонность к слипанию отдельных мелких частиц с образованием комплексов, внешне напоминающих виноградные гроздья микрометрических размеров, в составе которых объединены десятки и сотни мелких частиц МКЗ с размерами ~10–40 нм [17].

В экспериментах были использованы два типа углеродистого восстановителя:

а) нефтяной кокс с содержанием твердого углерода $\text{C(s)} \geq 90.0\%$, золы – не более 0.7% и влаги – 1.5–2.0%, намеренно измельченный до размеров частиц 0.5–1.0 мм;

б) технический углерод (сажа) марки К-354 с размерами частиц 10–200 мкм и содержанием $\text{C(s)} \geq 95.0\%$.

Для синтеза карбида кремния использовали печь сопротивления марки GAN-150x130/1500/2500-S (LinnHighTherm). Синтез осуществляли постепенным и поэтапным увеличением температуры от 700 до 1950°C с выдержкой 3 часа при 700, 1600 и 2000°C.

Фазовый состав SiC определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu). Для получения рентгеновских спектров использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение с постоянной скоростью вращения детектора 4 град/мин с шагом 0.02 град в интервале углов 2θ .

Спектры комбинационного рассеяния исследовали с помощью InViaRaman спектрометра (Renishaw) с применением источника возбуждения Cobolt CW 532 nm DPSS лазер с длиной волны излучения $\lambda=532$ нм и Spectrum Stabilized Laser Module с $\lambda=785$ нм. В процессе измерений лазерный луч фокусировали на поверхность образцов в пятно диаметром 10 мкм. Объектив с увеличением $\times 50$ использовали для фокусировки возбуждающего света, время экспозиции составляло 10 с. Измерения проводили на различных участках поверхности

образцов SiC, представляющей собой плоскую площадку с линейными размерами 20×20 мм.

Для изучения морфологии и размеров частиц использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Поскольку высокодисперсным частицам SiC свойственно слипаться друг с другом, как это наблюдается у МКЗ, и образовывать агломераты, для точного определения размеров частиц синтезированных порошков SiC и их распределения по размерам использовали методику, основанную на создании водной наносuspension с последующим ее просвечиванием с применением лазерного анализатора Nano-SightLM10 (Malvern Panalytical, Great Britain). Для этого сначала агломераты частиц SiC подвергали диспергированию ультразвуковыми волнами частотой 40 кГц в водной среде, а затем проводили оценку размеров отдельных частиц.

III. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков SiC, полученных карботермическим восстановлением МКЗ с использованием упомянутых выше углеродистых восстановителей, то есть, нефтяного кокса (а) и технического углерода в виде сажи (б).

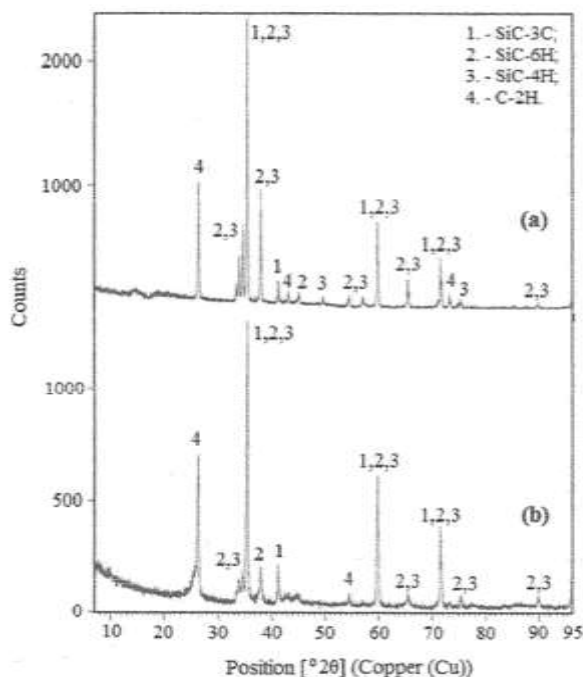
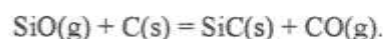


Рисунок 1. Рентгенограмма синтеза порошков карбида кремния из микрокремнезема, полученных с использованием а) нефтяного кокса, б) технического углерода (сажи).

Положение рентгеновских пиков карбида кремния, синтезированного из микрокремнезема, и наличие графитового пика в 26, 341 (рис. 1) согласуется с данными [18, 19]. Так, наличие пика, соответствующего графиту, обычно обусловлено избытком углерода в исходной шихте, что, отнюдь, не снижает качества продукта, но зато гарантированно обеспечивает полную восстановления SiO_2 с образованием SiC.

Образование SiC начинается при $T \geq 1500$ К после плавления, испарения и диссоциации SiO_2 с образованием летучего монооксида кремния, (SiO_g), который взаимодействует с твердым углеродистым восстановителем C(s) по реакции:



Постоянное удаление из печи образующейся газообразной монооксида углерода, CO(g) , и обеспечение избытка углерода на уровне, несколько превышающем стехиометрическое соотношение, смещают равновесие указанной реакции в сторону преимущественного образования SiC. Обнаружено, что на кинетику взаимодействия кремния с углеродом положительно влияет также операция предварительной активационной обработки нефтяного кокса.

Известно, что SiC может иметь различную кристаллическую структуру – кубическую β -SiC (3C-SiC), стабильную примерно до 2300 К, а также гексагональную и ромбоэдрическую α -SiC структуру (2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC и 15 R, 21 R и др.), стабильную при более высоких температурах [20].

Приведенная на рис. 1 рентгенограмма свидетельствует об образовании кубического 3C, гексагонального 4H и 6H политипов, представляющих интерес среди существующих более 200 политипов карбида кремния. Наибольший практический интерес представляют поли типы 4H, 6H и 3C, которые встречаются наиболее часто и могут быть воспроизводимо получены в виде слитков или эпитаксиальных слоев. В настоящее время промышленным способом выращиваются монокристаллические слитки всего двух политипных модификаций 4H и 6H [21]. Как свидетельствуют результаты рентгено-дифракционного анализа, именно поли типы 4H, 6H и 3C карбида кремния могут быть синтезированы из МКЗ в виде высокодисперсных порошков.

Необходимо отметить, что разные модификации кристаллов SiC мало отличаются по значениям многих параметров, так как фактически представляют собой одинаковые слои кремния и углерода, только составленные в несколько отличном порядке, что затрудняет их идентификацию по политутипу. Эти трудности преодолеваются при использовании метода комбинационного рассеяния, который позволяет, за счет своей чувствительности к длительности кратных периодов в кристаллической решетке, четко фиксировать и различать линии, соответствующие определенному политутипу монокристаллов SiC. Следует также отметить, что метод комбинационного рассеяния позволяет выявить наличие даже малых включений политутипов карбида кремния в исследуемых образцах.

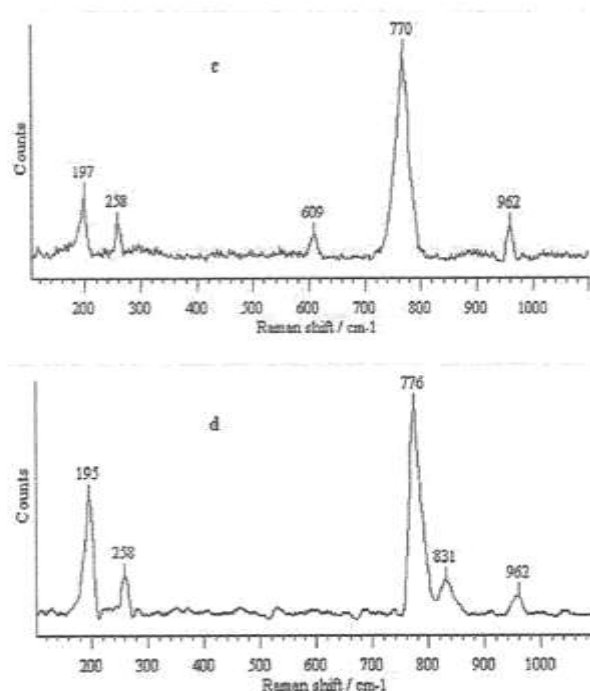
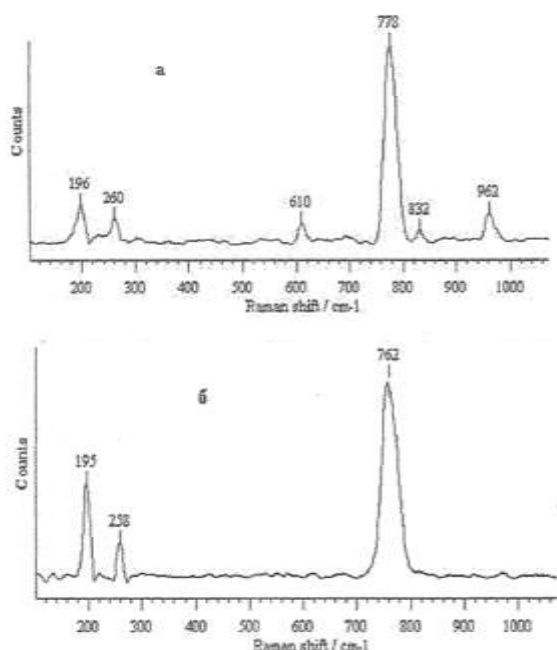


Рисунок 2. Спектры комбинационного рассеяния четырех участков синтезированных порошков карбида кремния, полученные с использованием CoboltCW 532 nm DPSS лазера ($\lambda=532$ nm).

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния, полученные нами для отдельных четырех участков исследуемой поверхности синтезированных частиц SiC с использованием CoboltCW 532 nm DPSS лазера ($\lambda=532$ nm).

Для определения принадлежности полученных нами спектров SiC к тому или иному политутипу была использована сводная информация положений линий в спектрах комбинационного рассеяния SiC различных политутипов, приведенная в таблице [22].

Таблица. Положения линий в спектрах комбинационного рассеяния карбида кремния различных политутипов (в cm^{-1}). (Ссылки в заголовках столбцов относятся к тем данным столбца, около которых ссылка на источник не указывается).

Колебательная мода	Политутип SiC			
	3C [25]	4H [23, 24]	6H [23, 24]	15R [23, 24]
TA		196, 204, 266	145, 149, 236, 241, 262, (266 [25])	167, 172, 254, 256
LA		610	504, 508, (514 [25])	331, 337, 569, 577
TO	796	776, 796 [25]	766, 769, 777, 788, 797 [25]	769, 785, 797 [25]
LO	972	838, 964 [25]	889, 965 [25]	860, 932, 938, 956

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов SiC, полученные нами с использованием Spectrum Stabilized Laser Module на $\lambda=785$ нм.

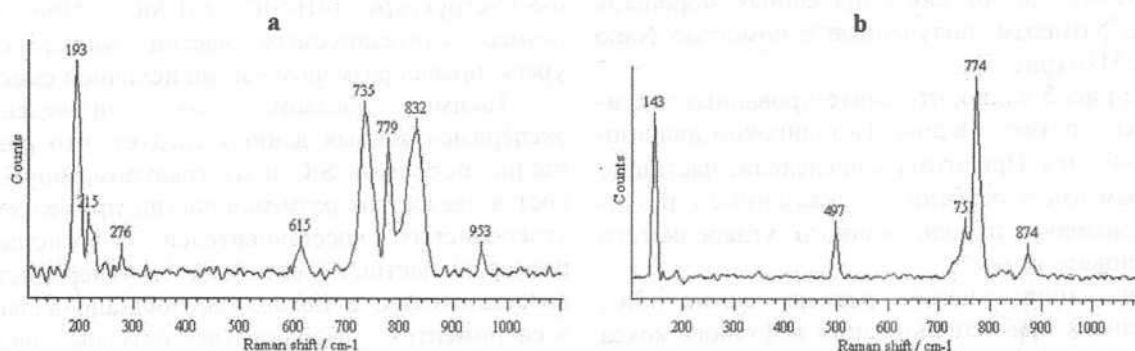


Рисунок 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов SiC, полученные с использованием 785 nm Spectrum Stabilized Laser Module лазера ($\lambda=785$ нм).

Анализ показал, что спектры, представленные на рис. 2 и рис. 3(а), хорошо согласуются с данными, соответствующими монокристаллическому карбиду кремния 4Н политапа, приведенными в таблице, в то время как спектр, изображенный на рис. 3(б), следует отнести к спектру монокристаллического карбида кремния 6Н политапа. Полученный результат можно объяснить тем, что нагревание β -формы до температур выше 1700°C приводит к постепенному переходу кубической β -формы в гексагональную (2Н, 4Н, 6Н, 8Н) и ромбическую (15R).

На рис. 4 показано типичное СЭМ изображение группы частиц порошка SiC. Видно, что частицы порошка карбида кремния имеют неправильную форму, близкую к «осколочной», с гладкой поверхностью, на которой практически отсутствуют признаки «шершавости» поверхности частиц.

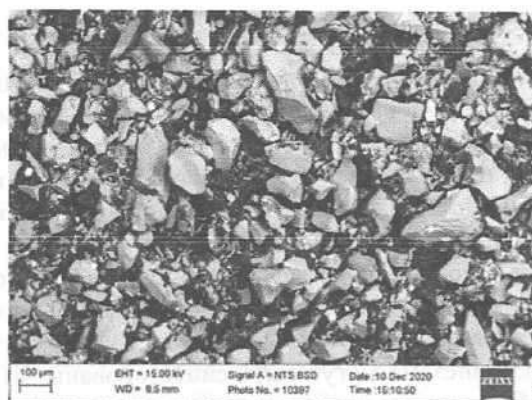


Рисунок 4. СЭМ изображение синтезированных порошков карбида кремния.

Основная масса частиц имеет размеры намного меньше 100 мкм, в то же время видны и отдельные крупные частицы, имеющие размеры 100–200 мкм, их число не превышает $\sim 10\%$ от общего количества частиц. Эти крупные частицы могут быть результатом высокотемпературной агломерации нескольких более мелких частиц

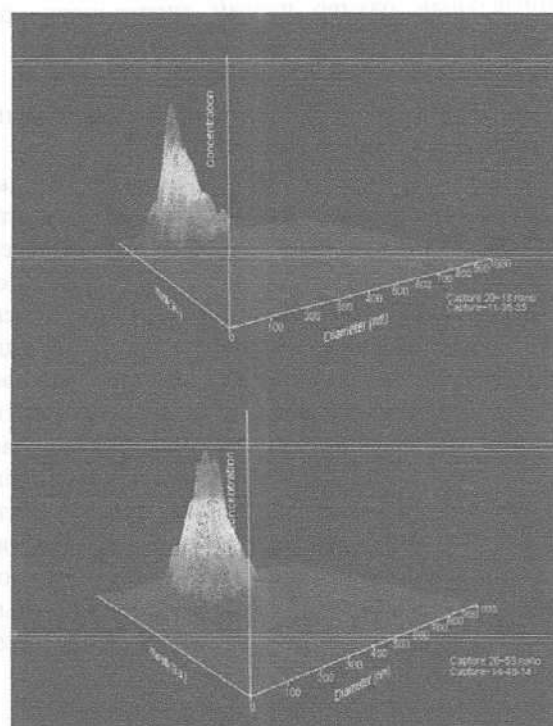


Рисунок 5. Трехмерное распределение частиц SiC по размерам при использовании: нефтяного кокса (верхний снимок); технического углерода (сажа) (нижний снимок).

или группы наночастиц. Подтверждением этому являются результаты оценки трехмерного распределения частиц синтезированных порошков SiC по размерам, полученные с помощью Nano Sight LM10 (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что синтезированные частицы имеют размеры в довольно широком диапазоне, 30–400 нм. При этом распределение частиц по размерам имеет особенности, связанные с различием размеров использованного углеродистого восстановителя.

Так, минимальный размер частиц SiC, полученных при использовании нефтяного кокса составляет ~30 нм, и кривая распределения по размерам демонстрирует резкий подъем и медленный спад с наличием участка, на котором отмечается наибольшая концентрация частиц с размером в диапазоне 100–200 нм.

При использовании в качестве углеродистого восстановителя технического углерода в виде сажи, частицы которой имеют наноразмеры минимум на порядок мельче частиц размолотого нефтяного кокса, наблюдается заметный сдвиг размеров частиц SiC в большую сторону, т.е. минимальный размер частиц синтезированного карбида кремния составляет ~80–90 нм, а распределение частиц по размерам близко к нормальному с наибольшим количеством частиц, имеющих размер в диапазоне 150–350 нм.

Как видно, размеры частиц синтезированных порошков SiC из микрокремнезема имеют достаточно большой диапазон. В [5] путем карботермического восстановления SiO_2 под действием микроволнового излучения при быстром нагреве были синтезированы нанопорошки карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ модификации. Быстрый микроволновой нагрев позволил получить, при оптимальных условиях синтеза, наноразмерные частицы размером от 10 до 40 нм, в основном кубический SiC ($\beta\text{-SiC}$). В работе [26] показано, что предварительное кратковременное измельчение исходной смеси в шаровой мельнице и прямой самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков SiC позволяет получить нанопорошки размером частиц 50–200 нм.

Очевидно, что свойства нанопорошков SiC, в том числе и размер частиц, зависят от применяемого способа синтеза и используемых исходных материалов. Как показали результаты наших экспериментов, карботермическое восстановление высокодисперсного МКЗ в

резистивной печи позволяет синтезировать как кубическую $\beta\text{-SiC}$ (3C-SiC), так и гексагональную $\alpha\text{-SiC}$ -структуру (4H-SiC, 6H-SiC). При этом размер синтезируемых частиц может быть урегулирован размером частиц исходной смеси.

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных следует, что размер частиц порошков SiC и их гранулометрический состав зависят от размеров частиц применяемых углеродистых восстановителей. Соотношение размеров частиц кремнезема и углеродистого восстановителя, а также, как показано в наших экспериментах, абсолютные размеры частиц углеродистого восстановителя влияют на скорость реакции углерода с SiO_2 и, следовательно, на кинетику образования SiC, а наблюдаемое различие гранулометрического состава частиц карбида кремния является следствием этого процесса.

Полученный порошок карбида кремния относится к классу смесей нано- и микропорошков, которые востребованы в различных областях практического применения и по своим стоимостным показателям превышают цены на технический кремний и ферросилиций, отходы производства которых используются в качестве сырья для их получения. Это обстоятельство указывает на целесообразность сочетания выплавки технического кремния или ферросилиция с печным синтезом карбида кремния на одном предприятии. Необходимо отметить, что некондиционная продукция печного синтеза SiC, в свою очередь, может быть успешно использована при электродуговой выплавке элитных марок технического кремния при гарантированном снижении удельных энергозатрат.

IV. Заключение

Карботермическим восстановлением в печи сопротивления высокодисперсного микрокремнезема, представляющего собой техногенные отходы производства технического кремния и ферросилиция, получены нано- и микропорошки карбида кремния.

На основе анализа спектров рентгеновского дифрактометра и комбинационного рассеяния полученных порошков показано, что из микрокремнезема могут быть синтезированы 4H, 6H и 3C поли типы карбида кремния.

Установлена роль «размерного эффекта», согласно которому распределение синтези-

рованных частиц по размерам зависит от размеров частиц использованного углеродистого восстановителя.

Благодарность. Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Института ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз К. Эгамбердиеву за помощь в проведении измерений размеров частиц карбида кремния.

Метаданные

Carbothermic synthesis of the silicon carbide nanopowders with using microsilica

B.M. Abdurakhmanov¹, M.Sh. Kurbanov¹, U.M. Nuraliev¹, V.M. Rothstein¹, U.N. Ruziev²

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

²NPO po proizvodstvu redkikh i tverdykh splavov Almalyskogo GMK, Khaidarov st., 1, 111709, Chirchik, Uzbekistan

By carbothermic reduction of microsilica, which is a highly dispersed technogenic waste from the production of technical silicon and ferrosilicon, containing 95-97 wt.% amorphous silicon dioxide, micro- and nanopowders of silicon carbide have been synthesized. It is shown that by this way 4H, 6H and 3C polytypes of silicon carbide can be synthesized. It has been established that the size of the synthesized silicon carbide particles depends on the particle size of the used carbonaceous reducing agent.

Keywords: synthesis, silicon carbide, microsilica, micro- and nanopowders, silicon carbide polytypes, particle sizes.

Литература (References)

- [1] P. Rai, Y.S. Kim, S.K. Kang, Y.T. Yu. Synthesis of nano-sized silicon carbide through nontransferred arc thermal plasma. *Chem Process* **32**, 211-218 (2012).
- [2] J.H. Van Laar, I.J. Vander Walt, H. Bissett, G.J. Puts, P.L. Crouse. Synthesis and deposition of silicon carbide nanopowders in a microwave-induced plasma operating at low to atmospheric pressures. *Metall.* **115**, No.10, 949-955 (2015).
- [3] V.V. Rudneva. Ossobennosti karbidoobrazovaniya v plazmometallurgicheskom reaktore. *Vestnik gorno-metallurgicheskoy sektii RAEN. Otdelenie metallurgii*. No.16, 75-81 (2006).
- [4] T. Ebadzadeh, E. Marzbani-Rad. Materials characterization. Microwave hybrid synthesis of silicon carbide nanopowders. *Materials Characterization* **60**, 69-72 (2009).
- [5] B.M. Moshtaghoun, R. Poyato, F.L. Cumbre, S. Bernardi-Martin, A. Monshi, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh, A. Dominguez-Rodriguez. Rapid carbothermic synthesis of silicon carbide nanopowders by using microwave heating. *Journal of the European Ceramic Society* **32**, No.8, 1787-1794 (2012).
- [6] V.A. Borodulya, L.M. Vinogradov, A.Zh. Greben'kov, A.A. Mikhailov. Syntez karbida kremniya v electrothermicheskom reaktore s kipyashim sloem uglerodnikh chastic. *Gorenie i plazmokhimiya* **13**, No.2, 92-102 (2015).
- [7] X. Qiang, H. Li, Y. Zhang, S. Tian, J. Wei. *Mater. Lett.* **107**, 315-317 (2013).
- [8] H. Chen, J. Jiang, H. Zhao. Synthesis of highly dispersed silicon carbide powders by a solvothermal-assisted sol-gel process. *Applied Physics A* **124**, No.470, 245-253 (2018).
- [9] M.A. Hafiz, M. Sohor, M. Mustapha, J.C. Kurnia. Silicon carbide from synthesis to application: a review. *MATEC Web of Conferences* **131**, 04003 (2017).
- [10] H. Abderrazak, E. Hmida. Silicon carbide: synthesis and properties. In book: *Properties and Applications of Silicon Carbide*. Ed. by R. Gerhard, pp. 381-388 (2011).
- [11] Y. Zhong, L.L. Shaw, M. Manjarres, M.F. Zawrahy. Synthesis of silicon carbide nanopowder. Using Silica Fume. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, No.10, 3159-3167 (2010).
- [12] O.A. Polyakh, V.V. Rudneva, N.F. Yakushevich, G.V. Galevsky, A.E. Anikin. Primenenie tekhnogennikh otkhodov metallurgicheskikh predpriyatiy dlya proizvodstva karbida kremniya. *Izvestiya vyssikh uchebnikh zavedeniy. Chernaya metallurgiya* **57**, No.8, 5-12 (2014).
- [13] N.A. Lokhova, I.A. Makarova, S.V. Partmanskaya. *Obzhigovoi materiali na osnove mikrosilica*. (Bratsk, Br.GTU, 2002).
- [14] M.Sh. Kurbanov, B.M. Abdurakhmanov, H.B. Ashurov. *Applied Solar Energy* **54**, No.2, 85-90 (2018).
- [15] B.M. Abdurakhmanov, Kh.B. Ashurov, M.Sh. Kurbanov. Patent RUZ IAP № 05998. Sposob opredeleniya optimal'nogo kolichestva microsilica v kremnezemnoy chasti briketiruemykh shikhty dlya viplavki tekhnicheskogo kremniya ili ferrosilitciya. *Prioritet* 27.07.2017. VAK RUZ 2019, №10, c.105.
- [16] B.M. Abdurakhmanov, Kh.B. Ashurov, M.Sh. Kurbanov. Khimiko-metallurgicheskii peredel kremnezema v monosilanovoe syr'e dlya solnechnoy energetiki i nanoelektroniki. (Tashkent, Navroz, 2018).
- [17] M.Sh. Kurbanov, U.M. Nuraliev, S.S. Kurbanov. Ispol'zovanie microsilica v tekhnologii polucheniya kremniya i ferrosilitciya. *Khimiya i khimicheskie tekhnologii* No.1, 8-12 (2018).
- [18] J. Aguilar, J. Rodriguez, M. Hinojosa. Microwaves as an energy source for producing β -SiC. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* **36**, No.3, 169-177 (2016).
- [19] A.L. Ortiz, F. Sanchez-Bajo, F.L. Cumbre, F. Guiberteau. X-ray powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic. *Materials Letters* **49**, 137-145 (2001).
- [20] E.N. Agalyamova, E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Struktura polimorfnykh raznovidnostey karbida kremniya. *Vestnik Chelyabinskogo gosuniversiteta*. No.15(230), 15-24 (2011).
- [21] D.D. Avrov, A.O. Lebedev, Yu.M. Tairov. Politipnie vklucheniya i politipnaya stabil'nost' kristallov karbida kremniya. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov (FTP)* **50**, No.4, 501-508 (2016).

- [22] I.G. Aksyanov, M.E. Kompan, I.V. Kul'kov. Fizika tverdogo tela (FTT) 52, No.9, 1724-1728 (2010).
- [23] L.M. Sorokin, N.V. Veselov, M.V. Sheglov, A.E. Kalmykov, A.A. Sitnikova, N.A. Feoktistov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin. Pis'ma v ZhTF 34, No.22, 88-91 (2008).
- [24] M.E. Kompan, I.G. Aksyanov, V.I. Kulkova, V.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov. Fizika tverdogo tela (FTT) 51, 23-26 (2009).
- [25] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele. Adv. Funct. Mater. 17, 939 (2007).
- [26] A.S. Mukasyan, Y.Ch. Lin, A.S. Rogachev, D.O. Moskovskikh. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements. Journal of the European Ceramic Society 96, No.1, 111-117 (2013).

Микрокремнеземдан фойдаланиб кремний карбиди нанокукунларини карботермик синтез қилиш

Б.М. Абдурахманов¹, М.Ш. Курбанов¹, У.М. Нуралиев¹, В.М. Ротштейн¹, У.Н. Рузиев²

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

²Олмалиқ КМК Нодир металллар ва қотишмалар ишлаб чиқариш бирлашмаси, Олмалиқ, Ўзбекистон

Таркибида 95-97% ли аморфли кремний оксиди бўлган ва техник кремний ва ферросилиций ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган юқори дисперсли техноген чиқинди микрокремнеземни карботермик тиклаш орқали кремний карбидининг микро- ва нанокукунлари синтез қилинган. Ушбу усул билан 4Н, 6Н и 3С политипли кремний карбидини синтез қилиш мумкинлиги кўрсатилган. Синтез қилинган кремний карбиди зарраларининг ўлчами фойдаланилган углеродли тикловчи зарраларининг размерига боғлиқлиги аниқланган.

Калит сўзлар: синтез, кремний карбиди микрокремнезем, микро- ва нанокукунлар, кремний карбиди политиплари, зарра ўлчамлари.

Синтез высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов

Б.М. Абдурахманов¹, М.Ш. Курбанов¹, С.А. Тулаганов¹, М. Эрназаров¹, Л.С. Андрийко²,
А.И. Маринин³, А.Ю. Шевченко³

¹Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан

²Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

³Национальный университет пищевых технологий, ул. Владимирская, 68, 01033, Киев, Украина

Получена 14.06.2021

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

Показана возможность получения высокодисперсных порошков аморфного диоксида кремния из техногенных металлургических отходов, представляющих собой отвалы шлаки медеплавильного производства и пылевидные отходы производства кремния и ферросилиция (микрокремнезема). Описан достаточно простой и экономичный метод синтеза с использованием одного реагента (фторида (бифторида) аммония) при невысоких температурах (до 400°C). Синтезированный диоксид кремния имеет высокую степень чистоты (~99.96%) и является аморфным, что подтверждается данными масс-спектрометрии и рентгенофазового анализа. Методом лазерной корреляционной спектроскопии показано, что распределение частиц по размерам в водной среде является би- и тримодальным, диаметр агломератов частиц преимущественно 1300 и 5500 нм, также присутствуют агрегаты размером 130–250 нм. Эффективный диаметр частиц диоксида кремния уменьшается с увеличением времени ультразвуковой обработки.

Ключевые слова: синтез, фторирование, фторид аммония, техногенные металлургические отходы, высокодисперсные порошки, аморфный диоксид кремния, распределение частиц по размерам.

The possibility of obtaining highly dispersed powders of amorphous silicon dioxide from technogenic metallurgical wastes, which are dump slags of copper-smelting production and dust-like waste of the production of silicon and ferrosilicon (microsilica), is shown. A fairly simple and economical synthesis method is described using one reagent (ammonium fluoride (bifluoride)) at low temperatures (up to 400°C). The synthesized silica dioxide has a high degree of purity (~99.96%) and is amorphous, which are confirmed by spectrometry and X-ray phase analysis data. By laser correlation spectroscopy, it has been shown that the particle size distribution in an aqueous medium is bi- and trimodal; the particle diameter is predominantly 1300 and 5500 nm, and aggregate sizes of 130–250 nm are also present. The effective diameter of the silica particles decreases with increasing in ultrasonic treatment time.

Keywords: synthesis, fluorination, ammonium fluoride, industrial metallurgical waste, highly dispersed powders, amorphous silicon dioxide, particle size distribution.

1. Введение

Высокодисперсный аморфный диоксид кремния (SiO₂), благодаря развитой поверхности час-

тиц, их химической нейтральности, низкой теплопроводности и диэлектрической проницаемости находит широкое применение в различных отраслях промышленности [1–6].

Добавка нанопорошков SiO_2 позволяет улучшать и придавать новые свойства различным материалам, в частности, повышает долговечность, изменяет вязкость и текучесть красок, лаков, клеев и герметиков [1-8], а в пищевой промышленности добавка нанопорошков SiO_2 в продукты питания предотвращает их комкование и спекание при термообработке [9-12]. Известно широкое применение нанопорошков SiO_2 в фармацевтической промышленности [12, 13], в производстве стекла, абразивов, керамики, а также в производстве бетона в качестве основного компонента [14, 15], повышающего его прочностные и другие эксплуатационные характеристики, и, наконец, в радиоэлектронике при производстве микросхем и волоконно-оптических кабелей [2, 8, 16]. Следует отметить, что одним из важных направлений применения аморфного SiO_2 является производство резинотехнических изделий и пластмасс [17-19]. Добавление диоксида кремния в качестве армирующего наполнителя в смеси для производства резины существенно повышает прочность изделий и по сравнению с техническим углеродом значительно уменьшает, например, такой параметр, как сопротивление качению шин, что, в свою очередь, приводит к снижению расхода топлива автомобиля [20, 21].

Аморфный диоксид кремния с чистотой $>98\%$ в виде высокодисперсных порошков в природе практически не встречается. Его можно получить только технологическим способом. В настоящее время для производства аморфного SiO_2 мировые производители используют: осаждение из природного минерального сырья; пирогенные методы синтеза, основанные на сжигании растительных источников SiO_2 и химических соединений – тетрахлорида кремния; автоклавную переработку твердых кремнийсодержащих продуктов и т.д. Следует отметить, что большинство известных методов получения порошков аморфного SiO_2 базируются на достаточно сложных процессах, требующих использования специфического исходного сырья и применения дорогостоящих реагентов и оборудования [1, 5, 6, 22].

Известно, что размерные, морфологические и структурные характеристики наночастиц диоксида кремния в значительной степени зависят от метода и условий их получения [1, 5, 22, 23]. В свою очередь, способ получения наноразмерного SiO_2 существенно влияет на свойства наполненных им полимерных композиционных материалов и

покрытий [7, 10-20, 24]. При этом значительную роль играет распределение частиц SiO_2 по размерам [22, 23, 25]. В связи с этим исследования, направленные на разработку управляемого синтеза порошков SiO_2 с заданной дисперсностью и чистотой, приобретают особую актуальность.

В данной работе описан сравнительно простой и экономически эффективный метод получения порошков высокодисперсного аморфного диоксида кремния из техногенных отходов ряда металлургических производств Республики Узбекистан. Отметим, что использование в качестве исходного сырья техногенных отходов отвечает требованиям ресурсосбережения и экологии, так как использованный в настоящей работе микрокремнезём является крупнотоннажным видом отходов кремниевых и ферросилициевых производств, а объёмы отвальных шлаков горно-металлургического производства составляют в нашей стране несколько десятков миллионов тонн.

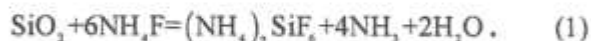
II. Описание объекта и методов исследования

В качестве исходных материалов были использованы отвальные шлаки медеплавильного производства АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» и микрокремнезём, представляющий собой пылевидные отходы производства ферросилиция марки ФС65 АО Узметкомбинат.

Для синтеза высокодисперсных частиц аморфного диоксида кремния использовали фторидующий реагент – кристаллический фторид аммония (NH_4F) или бифторид аммония (NH_4HF_2). Фторирование осуществляли на установке специально разработанной конструкции с реактором из никелевого сплава. Для разделения и сбора летучих продуктов применяли конденсатор, изготовленный из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Поглощение газообразного аммиака осуществляли в сосуде с водой, а регенерацию NH_4F (или NH_4HF_2) в испарителе.

Выбранный технологический процесс получения высокодисперсных частиц SiO_2 является многоступенчатым, но состоит из простых, поддающихся контролю операций. Сначала исходное сырьё – отвальные шлаки медеплавильного производства или микрокремнезём, спекается с фторидом аммония при температурах 90–180°C до образования порошкообразного пека, затем полученные смеси фтораммонийных соединений Si обра-

бываются при температурах 320–400°C до сублимационного отделения гексафторсиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ согласно реакции (1):



Для выделения порошков диоксида кремния проводится гидролизация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ под действием аммиачной воды (NH_4OH) :



При выпаривании водного раствора NH_4F кристаллизуется в бифторид аммония согласно реакции:



который возвращается в начало технологического процесса, то есть раствор фторида аммония после отделения SiO_2 используется для регенерации бифторида аммония NH_4HF_2 .

Для изучения морфологии и размеров частиц полученного диоксида кремния использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ, LEO-912 AB (Zeiss, Германия), увеличение до 500000×, разрешение изображения: 0,2–0,34 нм, область освещения: 1–75 мкм, область измерения энергии неупругого рассеяния: 0–2500 эВ) и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, SEM EVO MA 10 (Zeiss, Германия), диапазон измерений линейных размеров 20–2000 нм.

Анализ химического состава исходного сырья и синтезированных порошков диоксида кремния проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP MS 7700 ("Agilent Technologies International Japan, Ltd", Япония) Центральной лаборатории Госкомгеологии РУз.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 (НПО "Буревестник", С-Петербург, Россия) в отфильтрованном $\text{CoK}\alpha$ -излучении при геометрии съемки Брэгг-Брентано. Дифрактограммы регистрировали при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10 до 70 град. с шагом 0,05 град. и экспозицией в точке 1 сек. В качестве подложки использовали стеклянную кювету.

Для исследований распределения частиц по размерам полученных образцов диоксида кремния в водных суспензиях использовали лазерный излучатель Zetasizer Nano ZS («Малверн Инструментс», Великобритания) с универсальной ячейкой ZEN1002 и длиной волны $\lambda = 633$ нм и углом

рассеяния 13 и 176°. Точность определения размеров частиц и воспроизводимость составляют $\pm(1-2\%)$. 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). Для проведения измерений и обработки полученных результатов была использована компьютерная программа фирмы Малверн Инструментс, допуская, что частицы являются сферическими.

III. Описание и анализ результатов

III.1. Характеристики микрокремнезема

Микрокремнезем является крупнотоннажным отходом производства технического кремния и ферросилиция [15] и представляет собой конденсаты паров монооксида кремния. На рис. 1 показаны ПЭМ-изображения микрокремнезема, полученные при разных увеличениях, представляющего собой пылевые отходы производства ферросилиция ФС65. Из рисунка видно, что частицы микрокремнезема имеют сферическую форму. Средний диаметр частиц-глобул составляет 100–200 нм.

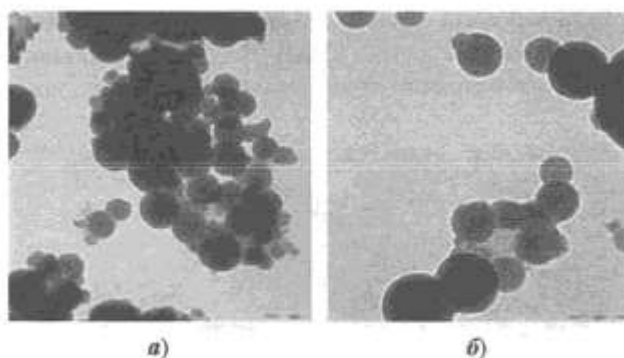


Рисунок 1. ПЭМ изображение микрокремнезема как исходного сырья с масштабом: а) 200 нм; б) 100 нм.

Таблица 1. Химический состав (%) микрокремнезема, ферросилиция ФС65, производства АО «Узметкомбинат».

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O
94.86	1.87	1.83	0.51	0.24	0.26

В табл. 1 приведены результаты анализа химического состава микрокремнезема, откуда следует, что данный исходный материал состоит на

94 масс.% из диоксида кремния, а основными примесями являются Fe_2O_3 (1.87 масс.%) и Al_2O_3 (1.83 масс.%)

III.2. Характеристики отвальных шлаков АО Алмалыкский ГМК

В табл. 2 представлены результаты химического анализа исходных отвальных шлаков, с разбросом состава по нескольким пробам, и только тех элементов, которые больше всего содержатся в исходном материале. Как видно из табл. 2,

кремнеземная часть отвального шлака составляет до 40% от всего объема, а ее отделение позволяет получить коллективный концентрат ценных компонентов. Переработка коллективного концентрата с целью получения железа, благородных и редких металлов может проводиться принятыми в металлургии способами и является отдельной темой исследования. В рамках данной работы основное внимание уделено получению высокодисперсных порошков аморфного SiO_2 .

Таблица 2. Химический состав (%) отвальных шлаков АО «Алмалыкский ГМК»

SiO_2	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	Al_2O_3	CaO	Cu	MgO	Zn
29.8–40.0	30.7–41.4	4.2–6.0	1.8–2.6	0.06–0.9	0.5–1.3	0.9–1.2

Для обеспечения эффективного взаимодействия исходного сырья с фторирующим реагентом в технологическом процессе отвальный шлак с размером частиц в несколько миллиметров предварительно был измельчен до размеров частиц 75–400 мкм.

III.3. Синтез высокодисперсных частиц диоксида кремния

Морфологию поверхности порошков диоксида кремния, полученных по реакции 1 и 2, исследовали методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 2 показано СЭМ изображение синтезированных порошков SiO_2 .

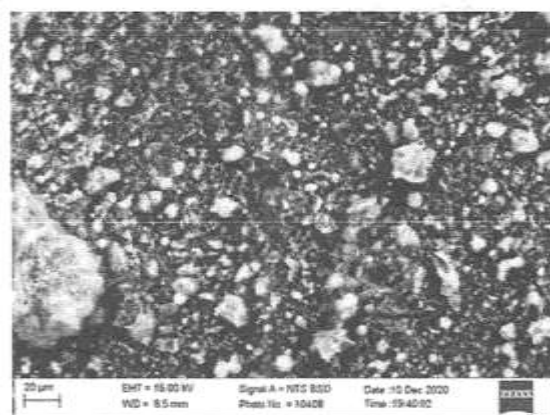


Рисунок 2. СЭМ изображение синтезированных порошков SiO_2 , полученных из отвальных шлаков медного производства Алмалыкского ГМК.

Видно, что основная часть частиц диоксида кремния образует агломераты путем связывания нескольких отдельных частиц. Агломерация час-

тиц может происходить как за счет ван-дер-ваальсовых притяжений, так и других относительно слабых взаимодействий [22, 23, 29]. При этом исходные частицы сохраняют свою форму и размер.

Корректное определение размеров отдельных частиц в данном случае невозможно из-за достаточно высокой степени их агломерации, которую убедительно иллюстрирует рис. 3.

На рис. 3 можно увидеть морфологию поверхности порошков в виде развитой пористо-волокнистой структуры и заметить изменение контраста рельефа поверхности за счёт неоднородности структуры агломерата.

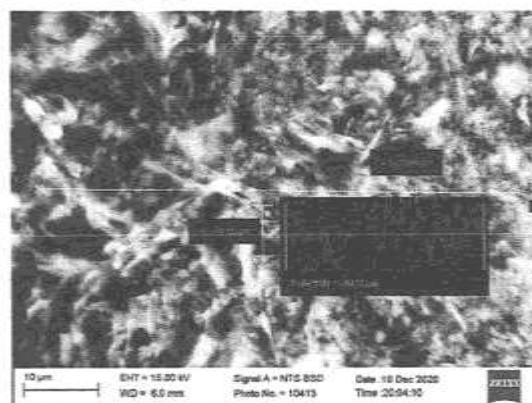


Рисунок 3. СЭМ изображение поверхности синтезированных порошков SiO_2 , полученных из отвальных шлаков медного производства Алмалыкского ГМК, демонстрирующее пористо-волокнистую структуру агломерата частиц.

Фторирование исходного сырья фторидом аммония NH_4F (или бифторидом аммония

NH_4HF_2) сопровождалось выделением тепла, что свидетельствует о протекании экзотермической реакции. При проведении эксперимента реакция (1) начиналась практически при плавлении NH_4F и достигала максимальной скорости при температуре 170°C . Так как реакции кварца с NH_4F в зависимости от степени кристалличности SiO_2 протекают в различных температурных интервалах, мелкодисперсный аморфный микрокремнезем, как показали проведенные нами эксперименты, начинает фторироваться при 50°C .

Был проведен термодинамический расчет реакции фторирования SiO_2 (1). Исходные данные для энтальпии H , энтропии S и теплоемкости входящих в реакцию веществ при температуре 25°C (298 K) были взяты из [26] и приведены в табл. 3.

Изменение свободной энергии Гиббса при температуре T рассчитывалось по формуле (4):

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S \quad (4)$$

Таблица 3. Термодинамические характеристики веществ, участвующих в реакции (1) при температуре 298 K .

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 Дж/моль·К	ΔG_{298}	C_{298}^0 Дж/моль·К
SiO_2	-906.000	43.500	-852.215	44.630
NH_4F	-463.900	72.010	-348.778	65.310
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	-2691.700	280.430	-2375.352	228.430
H_2O	-241.980	188.850	-228.758	33.599
NH_3	-45.804	192.338	-16.290	35.590
NH_4HF_2	-800.000	115.600	-647.748	106.760
NH_4OH	-361.513	165.561	-254.403	165.670

В табл. 4 приведены результаты расчетов ΔG_T при различных температурах для двух реакций.

Таблица 4. Значения свободной энергии Гиббса ΔG_T при различных температурах

T , К	298	400	500	600	700	800	900	1000
$\text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$								
ΔG_T , кДж/моль	46.85	-50.26	-145.52	-240.80	-336.11	-431.44	-526.79	-622.16
$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$								
ΔG_T , кДж/моль	-52.59	-99.00	-143.63	-187.59	-230.98	-273.89	-316.38	-358.49

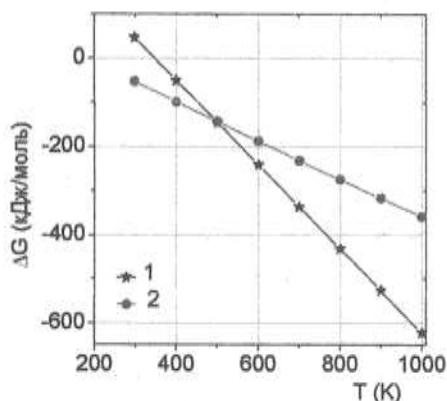


Рисунок 4. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций:

- 1) $\text{SiO}_2 + 6\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{F} = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Как видно из рис. 4, свободная энергия Гиббса с ростом температуры для первой реакции падает сильнее, чем для второй реакции. Для реакции (1) при $T \approx 347\text{ K}$ изменение энергии Гиббса равно нулю, т.е. при этой температуре устанавливается равновесный состав газовой фазы процесса фторирования.

Гидролизация гексафторсиликата аммония по реакции (2) происходит при комнатной температуре и $\Delta G_{298} = -9.435\text{ кДж}$, а с повышением температуры значение ΔG увеличивается.

Взаимодействие кремнезема с NH_4F и процесс сублимации по реакции (1) позволили получить гексафторсиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, имеющий, как показал масс-спектрометрический

анализ, высокую чистоту. Содержание примесей Fe, Al, Zn, Mg, Cu и ряда других металлов, не превышает 10^{-2} – 10^{-3} масс.%.

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 5), что $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ представляет собой кристаллические микроразмерные агрегаты в виде пластинок, трубок и волокон размером от нескольких десятков нанометров до десятков микрон.

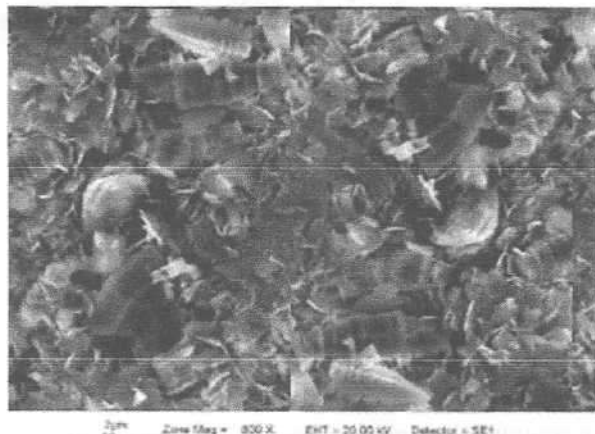


Рисунок 5. СЭМ изображение поверхности гексафторсиликата аммония.

Синтез частиц аморфного SiO_2 осуществляли по реакции (2), для этого $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ обрабатывали аммиачной водой с концентрацией 10–25% при pH 8–9 и температуре 25°C. При таких условиях удается оптимально осаждать SiO_2 , так как при использовании раствора с концентрацией менее 10 масс.% образуется густая масса SiO_2 , которая трудно фильтруется, а при повышении концентрации более 25 масс.% уменьшается выход SiO_2 , что отрицательно отражается на экономической эффективности примененной технологии. После фильтрации отделением из раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, получаем высокодисперсный порошок аморфного SiO_2 чистотой 99.96% по данным масс-спектрометрии.

Необходимо отметить, что эффективность процесса аммиачного гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ по реакции (2) зависит от ряда факторов. На конечный результат влияют и концентрация аммиака, и продолжительность процесса. Проведенные эксперименты показали, что наилучшие результаты по полному превращению $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в диоксид кремния при использовании в качестве исходного кремнеземсодержащего сырья техногенных отходов металлургии могут быть достигнуты при кон-

центрации аммиака 20% с продолжительностью процесса не менее 0.5 ч. При этом обеспечиваются стабильность хода процесса и приемлемая фильтруемость частиц SiO_2 . На качество конечного продукта влияют также промывка отфильтрованной суспензии дистиллированной водой с механическим перемешиванием и высушивание до постоянного веса.

Было изучено влияние значений концентрации растворов гексафторсиликата аммония на свойства синтезируемых частиц SiO_2 при использовании медеплавильных отвалных шлаков в качестве кремнеземсодержащего сырья. Для этого были приготовлены 3, 10, 20 и 30 масс.% концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, из которых при указанных выше температурах происходил синтез частиц SiO_2 . Показатели извлечения продукта при этих концентрациях приведены на рис. 6.

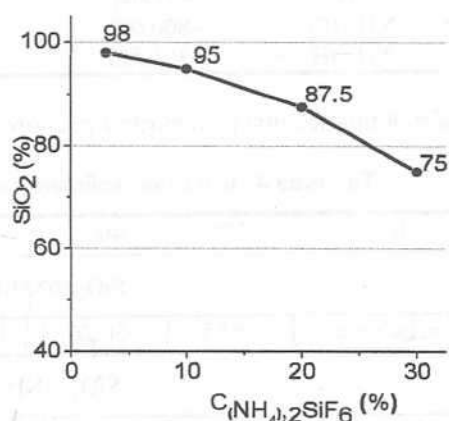


Рисунок 6. Извлечение диоксида кремния при различных концентрациях гексафторсиликата аммония в растворе.

Как видно из рис. 6, наибольшее извлечение SiO_2 , равное 98%, достигается при концентрации 3 масс.%, которое уменьшается до 75 масс.% при концентрации 30 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Таким образом, увеличение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в растворе при гидролизе в 10 раз приводит к уменьшению выхода порошков SiO_2 на 25%.

На рис. 7 представлены дифрактограммы аморфных порошков диоксида кремния, полученных из отвалных шлаков медеплавильного производства (кривая 1) и из микрокремнезема производства ферросилиция (кривая 2). Общим для обеих дифрактограмм является наличие широкого гало в районе 2θ , 20 град., из-за присутствия в образце рентгеноаморфного материала (рис. 7).

Съемка образца порошка диоксида кремния, полученного из микрокремнезема, дала несколько рефлексов, отвечающих кристаллической фазе неясной природы (рис. 7, кривая 2) [27].

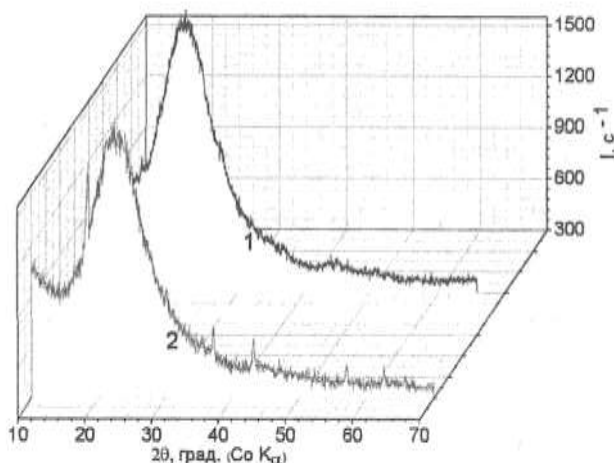


Рисунок 7. Дифрактограммы аморфных порошков диоксида кремния, полученных из отвалных шлаков медеплавильного производства (1) и микрокремнезема производства ферросилиция (2).

Распределение частиц по размерам синтезированных порошков диоксида кремния исследовали методом лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС), который базируется на измерении спектральных характеристик индуцированного монохроматического когерентного излучения после его прохождения через жидкость с возможностью регистрации частиц с диаметром от 2.0 до 10000.0 нм, входящих в ее состав [28].

Диаметр частицы, полученный с помощью метода ЛКС, является средним гидродинамическим диаметром, то есть диаметром частицы плюс толщина двойного слоя [23, 28].

Усредненное значение размера частиц можно оценить относительно интенсивности по формуле:

$$d_{\text{рси}} = \sum_i N_i d_i^6 / \sum_i N_i d_i^5, \quad (4)$$

относительно числа частиц

$$d_N = \sum_i N_i d_i / \sum_i N_i, \quad (5)$$

объема частиц (или массы)

$$d_V = \sum_i N_i d_i^4 / \sum_i N_i d_i^3, \quad (6)$$

Для полидисперсных систем эти параметры удовлетворяют неравенству $d_N \leq d_V \leq d_{\text{рси}}$.

Метод ЛКС, после пересчета исходных данных с помощью соответствующих программ, позволяет всесторонне охарактеризовать структуру суспензий пирогенных оксидов. Наиболее полную информацию об их структуре можно получить из распределения частиц по размеру относительно их количества (N), объема (V) и интенсивности рассеянного света (I). В распределениях частиц обычно мы наблюдали несколько пиков, соответствующих первичным частицам (5–50 нм) и одному или более видам агрегатов (50–500 нм) и агломератов (>1 мкм) [22, 23, 28–29].

Кривые распределения частиц по размерам (рис. 8) приведены относительно интенсивности рассеяния света, объема частиц и числа частиц. Все эти распределения имеют характер не менее бимодального и состоят как из агрегатов (130–250 нм), так и агломератов (диаметром 1300 нм и 5400–5500 нм). Первичные частицы не наблюдаются.

Поскольку метод ультразвукового диспергирования широко применяется и имеет большую эффективность по сравнению с механическим перемешиванием, он был избран для решения задачи разрушения вторичных структур в суспензиях [30].

Увеличение времени ультразвуковой обработки водных суспензий образцов диоксида кремния от 1 до 25 мин при частоте 20 кГц на характер распределения частиц по размерам существенно не влияет (рис. 8). Это свидетельствует о формировании достаточно прочных агломератов микронных размеров, что, по всей видимости, обусловлено характером синтеза и последующей обработки материалов.

Эффективный диаметр ($D_{\text{эф}}$) представляет собой среднее значение диаметра частиц в дисперсии и позволяет упрощенно оценить изменение размеров частиц в процессе обработки.

Значения $D_{\text{эф}}$ были определены по интенсивности рассеянного света

$$D_{\text{эф}} = \sum_i N_i d_i^6 / \sum_i N_i d_i^5, \quad (7)$$

где d_i и N_i – диаметр и число i -ой частицы.

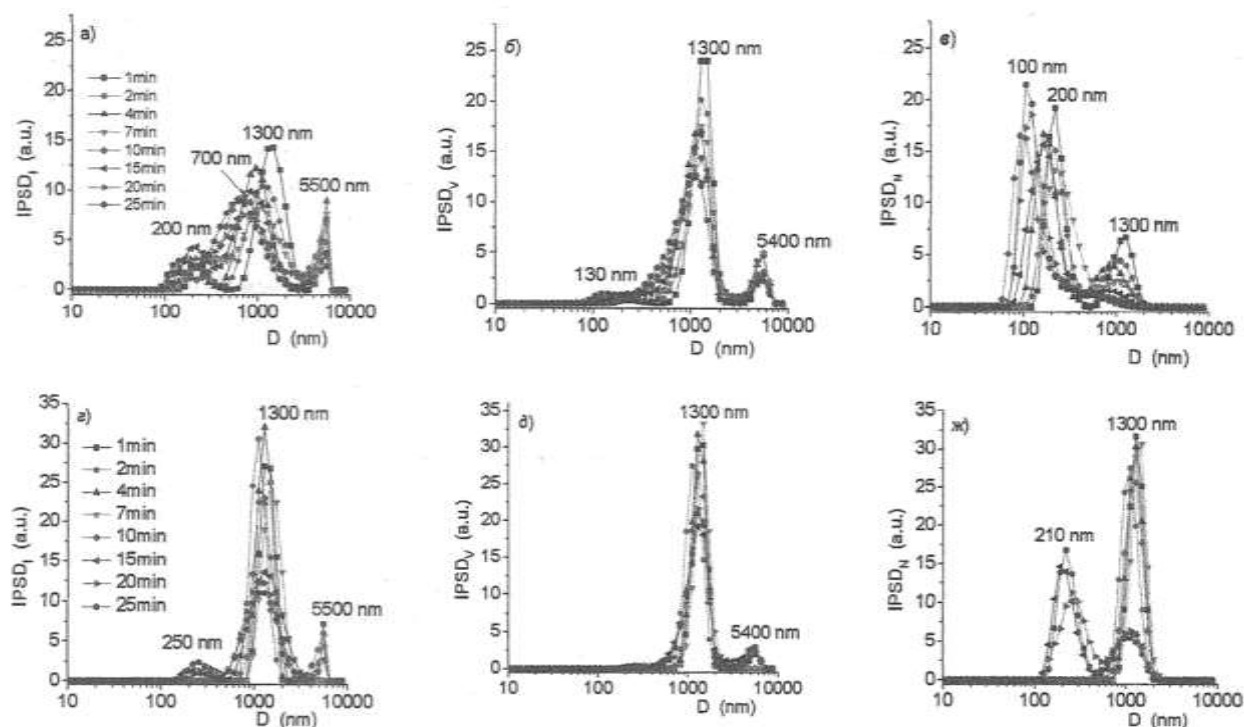


Рисунок 8. Распределение частиц по размерам относительно интенсивности рассеяния света (рис. 8, а,з), объема частиц (б,д) и числа частиц (в,ж) аморфных порошков диоксида кремния, полученных из отвалных шлаков медеплавильного производства (а,б,в) и из микрокремнезема производства ферросилиция (з,д,ж) при различном времени ультразвуковой обработки в водной среде ($C_{\text{SiO}_2} = 1$ масс.%).

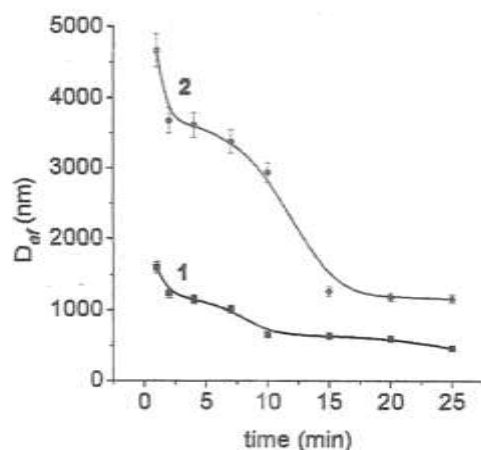


Рисунок 9. Эффективный диаметр частиц (определенный по интенсивности рассеянного света) как функция времени ультразвуковой обработки в водной среде ($C_{\text{SiO}_2} = 1$ масс.%) для порошков диоксида кремния, полученных из отвалных шлаков медеплавильного производства (1) и микрокремнезема производства ферросилиция (2).

Как видно из рис. 9, эффективный диаметр частиц исследуемых образцов диоксида кремния с увеличением времени ультразвуковой обработки от 1 до 25 мин уменьшается. Причем для образца SiO_2 , полученного из отвалных шлаков медеплавильного производства, значение D_{eff} (в пределах от 1600 нм до 460 нм) значительно меньше, чем для образца SiO_2 , полученного из микрокремнезема производства ферросилиция.

Для последнего значение D_{eff} изменяется от 4665 нм до 1165 нм. Причем за первые 15 мин УЗ обработки происходит значительное уменьшение размеров агломератов (до 1267 нм), которое при дальнейшем увеличении времени УЗ обработки до 25 мин колеблется в пределах 1267–1165 нм (рис. 9, кривая 2). Для образца SiO_2 , полученного из отвалных шлаков медеплавильного производства значение D_{eff} существенно уменьшается за первые 10 мин УЗ обработки (от 1600 нм до 659 нм). При последующем увеличении времени УЗ обработки значение эффективного диаметра

находится в диапазоне 633–467 нм.

Этот эффект может быть связан с установлением равновесия между процессами разрушения агрегатов и их образования: дезагрегация ↔ агрегация [30]. Поэтому в данном случае по значению D_{ef} можно корректно оценивать не размер частиц в суспензии, а время установления равновесия между процессами разрушения и образования агрегатов (когда D_{ef} перестает уменьшаться).

IV. Заключение

Из техногенных металлургических отходов, представляющих собой отвалы шлаки медеплавильного производства, и микрокремнезема в виде пылевидных крупнотоннажных отходов производства технического кремния и ферросилиция синтезированы порошки диоксида кремния высокой чистоты по содержанию $\text{SiO}_2 \geq 99.96\%$.

Теоретические расчёты показали, что для первой реакции при $T \approx 347$ К энергия Гиббса равна нулю, т.е. при этой температуре устанавливается равновесный состав газовой фазы процесса фторирования.

Показано, что эффективность процесса гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ зависит от времени и концентрации аммиака. При этом максимальное извлечение SiO_2 , равное 98%, составляет при концентрации гексафторсиликата аммония 3 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до 30 масс.% приводит к уменьшению количества извлекаемого диоксида кремния до 75 масс.%. Таким образом, увеличение концентрации в растворе при гидролизе в 10 раз приводит к уменьшению выхода порошков SiO_2 на 25%.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено аморфное состояние полученных образцов.

Установлено, что распределение частиц по размерам аморфного SiO_2 в водной среде носит полимодальный характер и преимущественно представлен прочными агломератами с размерами 1300 и 5500 нм. Увеличение времени ультразвуковой обработки существенно на характер распределения не влияет. Эффективный диаметр агломератов частиц диоксида кремния значительно уменьшается при УЗ обработке в первые 10–15 мин. При последующем увеличении времени обработки размер агломератов колеблется вблизи характерного значения.

Метаданные

Synthesis of highly dispersed amorphous silicon dioxide powders from industrial metallurgical waste

B.M. Abdurakhmanov¹, M.Sh. Kurbanov¹, S.A. Tulaganov¹, M. Ernazarov¹, L.S. Andriyko², A.I. Marinin³, A.Yu. Shevchenko³

¹U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry, General Naumov str., 17, 03164 Kyiv, Ukraine

³National University of Food Technology, Volodymyrska str. 68, 01033 Kyiv, Ukraine

The possibility of obtaining highly dispersed powders of amorphous silicon dioxide from technogenic metallurgical wastes, which are dump slags of copper-smelting production and dust-like waste of the production of silicon and ferrosilicon (microsilica), is shown. A fairly simple and economical synthesis method is described using one reagent (ammonium fluoride (bifluoride)) at low temperatures (up to 400°C). The synthesized silica dioxide has a high degree of purity (~99.96%) and is amorphous, which are confirmed by spectrometry and X-ray phase analysis data. By laser correlation spectroscopy, it has been shown that the particle size distribution in an aqueous medium is bi- and trimodal; the particle diameter is predominantly 1300 and 5500 nm, and aggregate sizes of 130–250 nm are also present. The effective diameter of the silica particles decreases with increasing in ultrasonic treatment time.

Keywords: synthesis, fluorination, ammonium fluoride, industrial metallurgical waste, highly dispersed powders, amorphous silicon dioxide, particle size distribution

Литература (References)

- [1] H.E. Bergna. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications (Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005).
- [2] S. Das, J. Manam, and S.K. Sharma. Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27, No.12, 13217 (2016). DOI: [10.1007/s10854-016-5468-3](https://doi.org/10.1007/s10854-016-5468-3)
- [3] L.T. Zuravlev. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. J. Colloid. Surf. A 173, 1 (2000).
- [4] Medicinskaja himija i klinicheskoe primenenie dioksida kremnija. Red. A.A. Chujko (Naukova dumka, Kiev, 2003).
- [5] Himija poverhnosti kremnezema: v 2. Red. A.A. Chujko (Naukova dumka, Kiev, 2001).
- [6] The surface properties of silica, Ed. A.P. Legrand (John Wiley & Sons Ltd, 1998).
- [7] P.V. Grishin. Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta 17, No.18, 239 (2014).
- [8] N.C. Camacho, J.R.Vega Baudrit, Y.C. Urena. Organic & Medicinal Chem. I J. 5, No.1, (2018). doi: [10.19080/OMCJ.2018.05.555654](https://doi.org/10.19080/OMCJ.2018.05.555654)
- [9] N.V. Zajceva, M.A. Zemljanova, V.N. Zvezdin, A.A. Dovybysh, I.V. Gmoshinskij, S.A. Hotimchenko, I.V. Safenkova, T.I. Akafeva. Voprosy pitaniya 83, No.2, 42 (2014).

- [10] R. Yusoff, L.T.H. Nguyen, P. Chiew, et al. *J. Nanopart. Res.* 20, No.3, 76 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4176-8>
- [11] R. Peters, E. Kramer, G. Agnes, Oomen et al. *ACS Nano* 6, 3, 2441 (2012). <https://doi.org/10.1021/nn204728k>
- [12] *Kremnezemy v medicine i biologii*. Red. A.A. Chujko (Kiev, Stavropol', 1993).
- [13] A. Tadayon, R. Jamshidi, and A. Esmaeili, *International Journal of Pharmaceutics* 495, No.1, 428 (2015). doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.09.008
- [14] Y.E. Pivinskii, T.N. Epifanova, N.A. Peretorkina. *Refract. Ind. Ceram.* 39, 356 (1998). <https://doi.org/10.1007/BF02770601>
- [15] B.M. Abdurahmanov, H.B. Ashurov, M.Sh. Kurbanov. *Himiko-metallurgicheskij peredel kremnezema v monosilanovoe syr'e dlja nanoelektroniki i solnechnoj energetiki*. (Navruz, Tashkent, 2018).
- [16] J. Feng, Y. Yan, D. Chen, W. Ni, J. Yang, Sh. Ma, W. Mo. *Composites Part B: Engineering* 42, 7, 1821 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.06.023>
- [17] M. Conradi. *Nanosilica-Reinforced Polymer Composites Materials and Technology* 47, 3, 285 (2013).
- [18] M. Ksantos. *Funkcional'nye napolniteli dlja plastmass*. Red. prof., d-r him. nauk V.N. Kulezneva (Per. s angl., NOT, SPb, 2010).
- [19] D.V. Sugonjako, L.A. Zenitova. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* 18, №5, 94 (2015).
- [20] V.M. Gun'ko, V.M. Bogatyrov, O.I. Oranska, M.V. Galaburd, E.V. Polshin, I.V. Urubkov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, B. Charas. *Applied Surface Science* 264, 707 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.101>
- [21] K. Rekker, T. Kramert, K. Hercog, B. Mergell', U.M. Jorku, R.V. Kruz. *Patent RF*, 2518600C2 (2014).
- [22] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Leboda, E. Chibovski, J. Colloid Interface Sci. 91, 1 (2001).
- [23] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, P.P. Gorbik. *Voda na mezhfaznoj granitse* (Naukova dumka, Kiev, 2009).
- [24] V.N. Kovalevskij, A.V. Kovalevskaja, A.E. Zhuk, S.V. Grigor'ev, A.V. Rul'kevich, I.V. Fomihina. *Lit'e i Metallurgija* 3, No.61, 128 (2011).
- [25] V.M. Gun'ko *Composite materials: textural characteristics*. *Applied Surface Sci.* 307, 444 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.055>
- [26] V.A. Rjabin, M.A. Ostroumov, T.F. Svit. *Termodinamicheskie svoystva veshestv*. *Spravochnik* (Himija, Leningrad, 1977).
- [27] E.V. Shunina, V.V. Potapov, D.S. Gorev. *Sovremennye naukoemkie tehnologii* No.3-2, 274 (2019).
- [28] A.D. Lebodev, Ju.N. Levchuk, A.V. Lomakin, V.A. Noskin. *Lazernaja korrelyacionnaja spektroskopija v biologii* (Naukova Dumka, Kiev, 1987).
- [29] V.M. Gun'ko, L.S. Andriyko, V.I. Zarko et al., *Central European J. Chem.* 12, 480 (2014).
- [30] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, L.S. Andriyko, E.V. Goncharuk, Ju.M. Nichiporuk, O.A. Mishhuk, Ju.G. Ptushinskij, P.P. Gorbik, R. Leboda, Dzh.P. Blic. *Fiziko-himija nanomaterialov i supramolekulyarnyh struktur* 1, 157 (2006).

Металлургик чикиндилардан юкори даражали аморф кремний диоксиди майда кукунларини синтез қилиш

Б.М. Абдурахманов¹, М.Ш. Курбанов¹, С.А. Тулаганов¹, М. Эрнazarов¹, Л.С. Андрийко², А.И. Маринин³, А.Ю. Шевченко³

¹У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон

²Украина Миллий Фанлар академияси А.А. Чуйко номидаги Сирт химияси институти, Генерал Наумов кўчаси 17, 03164, Киев, Украина

³Озик-овкат технологияси миллий университети, Владимирская кўчаси, 68, 01033, Киев, Украина

Мис ишлаб чиқариш тошқоллари ҳамда кремний ва ферросилиций ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган чангсимон чикиндилар (микрокремнезём)дан иборат металлургик техноген чикиндилардан аморф кремний диоксидининг юкори даражали майда кукунларини олиш имконияти кўрсатилган. Битта реагент – аммоний фториди (бифто-рид)дан фойдаланиб унча юкори бўлмаган ҳароратда (400°C гача) оддий ва тежамкор синтез қилиш усули тавсифланган. Синтез қилинган кремний диоксиди юкори даражали тозалikka (≈99.96%) масс-спектрометрия ва рентгенофазада тахлит натижаларига кўра аморф структурага эгадир. Лазер корреляцияли спектроскопия усули асосида заррачаларнинг ўлчамлари бўйича суви муҳитдаги тақсимои би- ва уч модалли бўлиб, заррачалар агрегатларининг диаметри асосан 1300–5500 нм ни ташкил қилади, шунингдек, ўлчамлари 130–250 нм бўлган агрегатлар ҳам мавжуд. Кремний диоксиди заррачаларининг самарали диаметри ультра тўлқинли қайта ишлаш вақти ошиши билан камайд.

Калит сўзлар: синтез, фторлаш, аммоний фториди, металлургик техноген чикиндилар, юкори даражали, майда кукунлар, аморф кремний диоксиди, ўлчамлар бўйича заррачалар тақсимои.

Поверхностная ионизация наркотических стимуляторов в биологических образцах

Б.Ш. Касимов, Ш.Дж. Ахунов, Ш.М. Ахмедов, Д.Т. Усманов*

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

Получена 18.06.2021

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

В работе приведены экспериментальные результаты масс-спектрометрических исследований закономерностей поверхностной ионизации наркотических веществ. Получены масс-спектры этих веществ, температурные зависимости ионных токов и определены теплоты сублимации. Выявлены гетерогенные каналы реакций, происходящих на горячей поверхности термоэмиттера наркотических веществ и схемы адсорбции. Кроме этого, чтобы выявить аналитические возможности метода были исследованы смешанные стимуляторы в биологическом образце. Определены пределы обнаружения и линейно динамический диапазон исследованных соединений.

Ключевые слова: поверхностно-ионизационная, масс-спектрометрия, наркотические вещества, гетерогенные реакции, теплота сублимации, биологические образцы, пределы обнаружения.

The paper presents the experimental results of mass-spectrometric studies of the regularity of surface ionization of stimulants. Mass-spectra of these substances, temperature dependences of ion currents were obtained, and heats of sublimation were determined. Heterogeneous channels of reaction occurring on the hot surface of the thermo-emitter of stimulants and the adsorption scheme were revealed. In addition, mixed stimulants in a biological sample were investigated to reveal the analytical possibility of the method. The detection limits and the linear dynamic range of the investigated compounds were determined.

Keywords: surface ionization, mass-spectrometry, stimulants, heterogenous reaction, heat of sublimation, biological samples, limit of detection.

I. Введение

Исследования адсорбции молекул активных органических соединений (АОС), их химических превращений на горячей поверхности, десорбции многоатомных частиц, в том числе термодесорбции ионов поверхностной ионизации (ПВИ) органических и биоорганических соединений имеют важное фундаментальное значение для выяснения физико-химических процессов, происходящих на поверхности. Прикладной аспект этих исследований достаточно очевиден. Стимуляторами называют такие наркотики, как кокаин, крэк, метамфетамин и амфетамины [1]. Стимуляторами также

являются АОС, непосредственно влияющие на центральную нервную систему, чтобы ускорить работу частей мозга и тела, увеличивая частоту сердечных сокращений, артериальное давление, обмен веществ и температуру тела пользователя. Многие стимуляторы по природе являются труднолетучими и термически нестабильными соединениями. Вследствие этого при спектрометрических исследованиях этих веществ получаемая информация зависит как от применяемого способа ионизации, так и от их физико-химической природы.

Среди различных физико-химических методов

масс-спектрометрия является наиболее эффективной. Особенно успешно применяются масс-спектрометрические методы в комбинации с различными видами хроматографии [2]. Например, масс-спектрометрия с ионизацией распылением (ИЭР) в сочетании с жидкостной хроматографией (ЖХ/МС) и масс-спектрометрия с ионизацией электронами (ИЭ) в комбинации с газожидкостной хроматографией (ГХ/МС) наиболее часто используются при детектировании и анализе наркотических веществ в биологических жидкостях [3-4]. Кроме того, к настоящему времени многие разработанные методы, работающие в атмосфере, такие как десорбция электроспрейной ионизации (ДЭСИ) [5], зондовая электроспрейная ионизация (ЗЭСИ) [6], диэлектрическая барьерная ионизация (ДБИ) [7] и т.д., применяются для анализа и обнаружения наркотических веществ в биологических образцах [8-9].

Поверхностная ионизация – образование положительных и отрицательных ионов при термодесорбции частиц с поверхности твердого тела, является термически равновесной [10]. ПВИ является высокоселективным и эффективным способом ионизации азотистых оснований. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования адсорбции многоатомных молекул, их химических превращений на поверхности, десорбции многоатомных частиц, в том числе термодесорбции ионов ПВИ органических и биоорганических соединений, имеет не только важное фундаментальное, но и важное прикладное значение. ПВИ не является универсальным методом из-за ее высокой селективности к потенциалу ионизации веществ, но благодаря ее высокой чувствительности при анализе активных органических соединений имеет ряд преимуществ и позволяет проводить прямой анализ следовых количеств органических соединений в сложных смесях [11-13]. Тем не менее, исследования ПВИ молекул наркотических веществ и их смесей в биологических жидкостях при отдельной и совместной адсорбции на поверхности твердого тела, представляют большой научный интерес фундаментального характера. Они необходимы не только для выявления закономерностей адсорбции и ПВИ молекул сложного состава, но и для разработки научных основ новых высокочувствительных, селективных ПВИ методов обнаружения и анализа следовых количеств стимуляторов в различных объектах. ПВИ является одним из наиболее информативных среди множества методов по оп-

ределению характеристик взаимодействия многоатомных частиц с твердым телом. Важной особенностью метода ПВИ является информация, получаемая в труднодоступной для других методик области высоких температур адсорбата. Поэтому применение ПВИ методов анализа для исследования наркотических препаратов и их смесей в различных объектах позволит получить необходимую информацию как о физико-химических свойствах ионизированных частиц и ионизирующей поверхности, так и о характеристиках их взаимодействия с поверхностью твердого тела.

В данной работе исследованы такие вещества, как амфетамин, метамфетамин (МА) и кокаин методом поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии (ПВИ/МС), чтобы выявить ПВИ закономерности на горячей поверхности, а также аналитическую возможность метода.

II. Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на статическом магнитном масс-спектрометре МИ-1201В («Электрон», г. Сумы, Украина), который модернизирован для ПВИ [14]. Требования, предъявляемые к технике и методике эксперимента для исследования ПВИ органических соединений, вытекают из ее специфики и описаны в ряде работ [10, 15]. Для исследования ПВИ в случае труднолетучих органических соединений техника эксперимента должна обеспечивать следующее:

- применение высоковакуумной масс-спектрометрии с анализом мономолекулярных распадов;
- по возможности чистоту исследуемых образцов, необходимых для сравнения с масс-спектрами смесей;
- систему подачи молекулярных потоков труднолетучих органических соединений к источнику ионов;
- надежную индикацию и идентификацию ионов;
- возможность измерения температуры эмиттера $T_{эм}$ в рабочих условиях;
- применение эмиттера с большой работой выхода, стабильной по времени;
- систему регистрации ионных токов.

Фланец источника ионов с ионизацией электронами в данном приборе заменен полностью с учетом решаемой задачи, а к камере ионизации присоединена система напуска для подачи моле-

кулярных пучков жидких и газообразных веществ. В нем применена ионно-оптическая система с одинарной фокусировкой пучка ионов. Работоспособность ПВИ источника тестировали по ионизации Cs. Контрольные опыты ПВИ молекул триэтиламина на термоэмиттере из окисленного вольфрама показали правильность проведенной юстировки, были достигнуты предельные плотности ионных токов и получен известный масс-спектр [16]. Упрощенная схема ионного источника ПВИ приведена в нашей предыдущей работе [14]. Диапазон массовых чисел при $V_{\text{уск}} = 2.5\text{--}5$ кэВ составляет 1–900 а.е.м.; рабочее давление составляет $(1\text{--}3) \times 10^{-6}$ Па. В качестве термоэмиттера использована окисленная текстурированная вольфрамовая лента $0.05 \times 1.0 \times 12.0$ мм. Градуировку температуры эмиттера осуществляли с помощью оптического пирометра ВИМП-015М ("Калибр", Москва, Россия), его температура изменялась в диапазоне от 600 К до 1250 К во всех экспериментах. Молекулярный поток исследуемых веществ на поверхность термоэмиттера направляли с помощью стандартного испарителя – кварцевой ампулы с платиновым нагревателем, внедренным в толщу стенки ампулы. Ампула была смонтирована в ионном источнике вблизи термоэмиттера. Температуру ампулы регулировали в диапазоне от 50°C до 150°C. В экспериментах использовали хроматографически чистые амфетамин, метамфетамин и кокаин, а также их искусственные смеси с человеческой кровью. Структурные формулы всех исследованных веществ приведены на рис. 1.

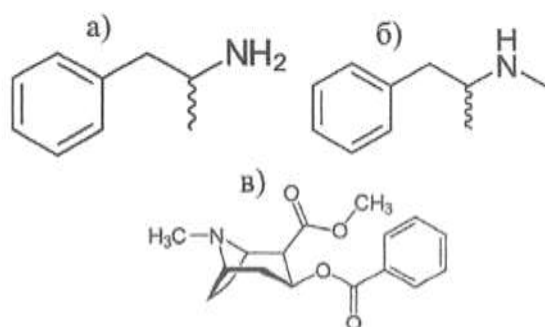


Рисунок 1. Структурные формулы исследованных веществ: а) амфетамин, б) метамфетамин и в) кокаин.

Кровь была получена от одного здорового сотрудника лаборатории. Хроматографически чистые стандарты стимуляторов в микроколичествах были получены в Главном бюро судебно-медицинской экспертизы Республики Узбекистан.

Сначала образцы были разбавлены в этаноле с концентрацией 1 мг/мл. Кровь была разбавлена в воде с концентрацией 50% и далее растворы стимуляторов были примешаны к этому раствору. Для определения предела обнаружения метода и построения калибровочной кривой были подготовлены образцы с концентрацией от 0.05 нг/мл до 500 мкг/мл. Все подготовленные образцы до исследования сохраняли при температуре -18°C . Образцы в количествах от 1 мкл до 8 мкл заправляли в ячейку, высушивали на воздухе при комнатной температуре и затем анализировали методом ПВИ/МС. Влияния времени сушки образца на воспроизводимость результатов не обнаружено при комнатной температуре. Все эксперименты проводили в режиме регистрации положительно заряженных ионов.

III. Результаты и обсуждение

Амфетамин, метамфетамин и кокаин являются сильными стимуляторными веществами, но их структурные формулы резко отличаются друг от друга, так как амфетамин и метамфетамин относятся к группе производного фенилэтиламина, а кокаин относится к тропановым алкалоидам [17]. Эти активные азотистые основания и их производные ограниченно применяются в медицине в качестве локального анестетика (кокаин) и при лечении синдрома дефицита внимания и гиперактивности, ожирения, нарушения сна, расстройства настроения, нарушения контроля над импульсами, астмы, а также нарколепсии [18]. Поэтому исследования этих стимуляторов представляют определенный интерес в фундаментальном аспекте, а также в аналитической области для чувствительного обнаружения и анализа их в сложных смесях.

Масс-спектры ПВИ хроматографически чистых стимуляторов состоят из депротонированных (квазимолекулярных) $[M-H]^+$ и фрагментированных $[M-R]^+$ ионов, которые соответствуют продуктам химических реакций в адслое, где М – молекула, Н – атом водорода и R – радикал [19]. Образующиеся ионы полностью соответствуют закономерностям ПВИ, которые установлены для азотистых органических соединений [10]. В нашей предыдущей работе [19] мы исследовали амфетамин, метамфетамин и кокаин, смешанные с необработанной человеческой мочой, методом ПВИ/МС для аналитической цели. В этой работе приведены масс-спектры ПВИ

указанных чистых стимуляторов для сравнения со смешанными образцами. Масс-спектр ПВИ амфетамина состоит из нескольких ионных линий $[M-H]^+$ и $[M-R]^+$. Такие частицы живут сравнительно долгое время и достигают теплового и зарядового равновесия на поверхности термоэмиттера и будут ионизироваться механизмами ПВИ, так что можно измерить их среднее время жизни на поверхности термоэмиттера. В масс-спектре ПВИ амфетамина ионная линия с m/z 134 соответствует квазимолекулярному (депротонированному) иону $[M-H]^+$, а другие ионные линии соответствуют фрагментным ионам $[M-R]^+$. Базовым является фрагментный ион с m/z 84 в масс-спектре ПВИ амфетамина. Все эти ионы имеют насыщенные связи и неподеленные пары электронов, и их можно представить в виде ионов с положительно заряженным четырехвалентным атомом азота с sp^2 -гибридными орбиталями. Ионный состав масс-спектра ПВИ метамфетамина идентичен масс-спектру амфетамина вследствие их схожих структурных формул. Ион с m/z 148 был идентифицирован как квазимолекулярный ион $[M-H]^+$ метамфетамина. Остальные ионы обусловлены глубокой фрагментацией нагретой твердой поверхности в масс-спектре метамфетамина. Ион-фрагмент с m/z 72 был главной линией в масс-спектре в соответствии с закономерностями ПВИ. Масс-спектр кокаина содержит несколько линий, таких как депротонированный молекулярный ион с m/z 302 и фрагментные ионы. Отсутствие в масс-спектре тропановых алкалоида кокаина линий квазимолекулярных ионов $[M-H-2nH]^+$ объясняется элиминированием радикалов при последующей ароматизации тропанового кольца. Ион-фрагмент с m/z 182 был базовой линией в масс-спектре кокаина. Этот ион также является базовым в масс-спектре кокаина, полученного способом ГХ/МС с ионизацией электронами [20]. Полученные температурные зависимости ионов как функции термоэмиттера также коррелировали для азотсодержащих органических соединений (рис. 2). Температурные зависимости ионов амфетамина были аналогичны метамфетамину [19]. Исходя из этих экспериментов определяли эффективную температуру термоэмиттера (700–1050 K) и температуру испарителя (110–130°C) для исследования смешанных стимуляторов в крови.

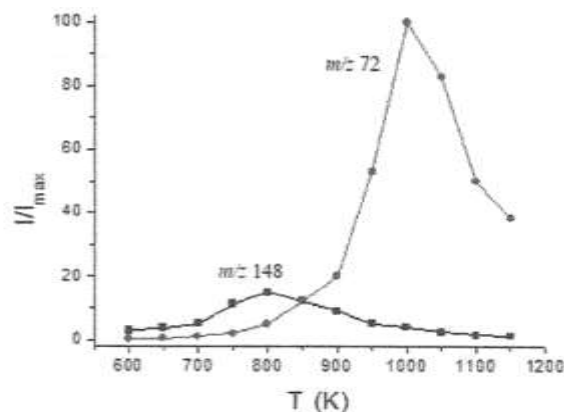


Рисунок 2. Температурные зависимости ионных токов метамфетамина.

Они демонстрируют, что зависимости ионных токов от T обусловлены зависимостью коэффициента ПВИ от температуры эмиттера, а также температурной зависимостью выхода химических реакций в адслое, определяющих концентрацию ионизированных частиц. Температурная зависимость ионных токов квазимолекулярных ионов $[M-H]^+$ образцов имела колоколообразную форму, и их выход в гетерогенные реакции ускоряется с увеличением температуры термоэмиттера. Максимумы основных ионов $[M-R]^+$ наблюдались в диапазоне температур 700–1050 K на термоэмиттере.

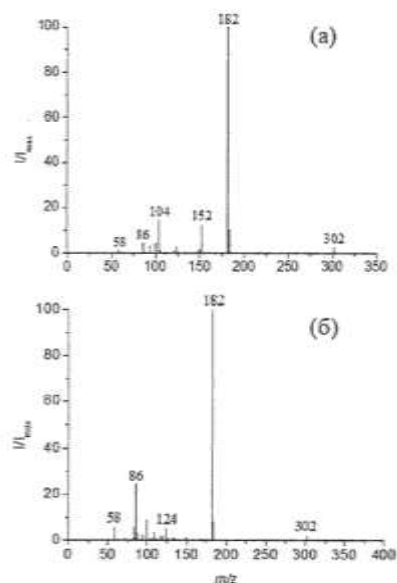


Рисунок 3. ПВИ масс-спектры: а) чистый кокаин, б) кокаин, смешанный с кровью.

Исследования ПВИ при раздельной адсорбции молекул стимуляторов, выявленные закономерности и высокая эффективность ионизации путем ПВИ позволяют перейти к рассмотрению их смесей. Ионизация смеси молекул азотсодержащих органических соединений путем ПВИ предполагает аддитивность масс-спектров ее компонентов, т.е. масс-спектр смеси состоит из суммы масс-спектров ее составляющих. Так как при ПВИ приходится работать при малых степенях покрытия поверхности ($\theta \sim 0.001$), виды гетерогенных реакций и их скорости зависят, в основном, от каталитической активности термоэмиттера и от его температуры [10]. Поэтому гетерогенные реакции ассоциаций между молекулами компонентов в таких условиях маловероятны, и в масс-спектрах

ПВИ смесей не должны появляться линии ионов, соответствующих продуктам реакций ассоциаций на поверхности эмиттера между компонентами смесей. На рис. 3 приведены ПВИ масс-спектры чистого кокаина [19] и кокаина, смешанного с кровью. Видно из рисунка, что масс-спектр кокаина при раздельной адсорбции состоит из линий ионов $[M-H]^+$, $[M-R]^+$ и $[M-R-2nH]^+$. Как описано выше, фрагментные ионы являются основными пиками в масс-спектрах амфетамина, метамфетамина и кокаина, предполагается, что эти линии могут служить индикаторами в сложных смесях. На рис. 3(б) приведен масс-спектр кокаина, смешанного с кровью. Видно из масс-спектров, что новые ассоциативные линии иона кокаина с ингредиентами крови не наблюдаются.

Таблица 1. Основные ионы, теплоты сублимации исследованных соединений и пределы обнаружения стимуляторов смешанных в крови

Вещество	Молекулярная масса (а.е.м.)	Основной ион (m/z)	Теплота сублимация (эВ)	Пределы обнаружения стимуляторов смешанных с кровью (пкг)
Амфетамин	135	84	0.13	50
Метамфетамин	149	72	0.15	50
Кокаин	303	182	0.32	100

В масс-спектрах амфетамина и метамфетамина, смешанных с кровью, также не наблюдалось новых линий. Так как при ПВИ приходится работать при малых степенях покрытия поверхности ($\theta \sim 0.001$), виды гетерогенных реакций и их скорости зависят, в основном, от каталитической активности термоэмиттера и от его температуры. Поэтому гетерогенные реакции ассоциаций между молекулами стимуляторов и компонентов крови в таких условиях маловероятны, и в масс-спектрах ПВИ таких сложных смесей не появляются линии ионов, соответствующих продуктам реакций ассоциации на поверхности эмиттера между компонентами крови и стимуляторов. Это служит доказательством того, что при совместной адсорбции на поверхности термоэмиттера молекулы стимуляторов и ингредиенты крови не взаимодействуют между собой. Чтобы выявить аналитические возможности метода ПВИ/МС были также определены пределы обнаружения стимуляторов в смесях с кровью.

Точность и коэффициент корреляции линейного диапазона (R^2), в котором с необходимой точностью используется этот метод, были полу-

чены с помощью четырех независимых измерений. На рис. 4 показана калибровочная кривая амфетамина, смешанного с кровью. Пределы обнаружения были определены для соотношения сигнал/шум не менее 3 и составляли несколько десятков пкг.

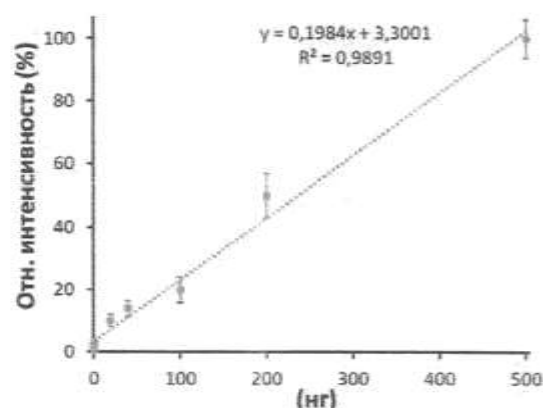


Рисунок 4. Калибровочная кривая амфетамина в крови.

Линейный диапазон охватывал более двух порядков с хорошим корреляционным коэффици-

ентом. Пределы обнаружения и основные ионы приведены в табл. 1.

Регистрируемые в масс-спектрах ПВИ стимуляторов линии ионов $[M-H]^+$, $[M-R]^+$ и $[M-R-2nH]^+$ являются продуктами гетерогенных реакций ароматизации и диссоциации молекул на горячей поверхности эмиттера. Однако не исключена возможность деструкции молекул опиатов в кнудсеновской ячейке с образованием частиц со структурой $[M-R]_p^+$ с их дальнейшей ароматизацией на поверхности эмиттера. С целью выяснения природы происхождения $[M-H]^+$, $[M-R]^+$ и $[M-R-2nH]^+$ ионов для всех исследованных стимуляторов сравнивали зависимости логарифма относительного изменения токов этих ионов от обратной температуры испарителя $T_{исп}$.

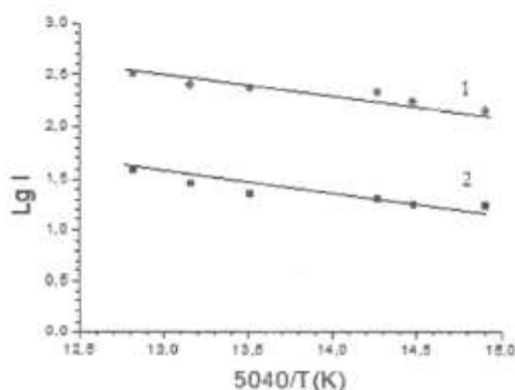


Рисунок 5. Кривые Аррениуса для определения теплоты сублимации амфетамина: 1 – m/z 84, 2 – m/z 134.

Полученные наклоны графиков, одинаковые для разных ионов при разных $T_{исп}$, свидетельствуют, что все ионы, наблюдаемые в масс-спектрах стимуляторов, получаются из поступивших на поверхность исходных молекул. Для примера на рис. 5 приведены кривые Аррениуса для некоторых токов ионов амфетамина с m/z 134 и 72. Из полученных наклонов кривых вычислены теплоты сублимации стимуляторов, которые приведены в табл. 1. Величины теплоты сублимации стимуляторов растут от амфетамина (0.13 эВ) к кокаину (0.32 эВ) и коррелируют с их структурными особенностями.

IV. Заключение

Таким образом, впервые с применением поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии исследованы наркотические стимуляторы – амфетамин, метамфетамин и кокаин, а также их сме-

шанные с кровью образцы. Получены масс-спектры, температурные зависимости ионных токов и определены теплоты сублимации стимуляторов. Установлено, что эти стимуляторы ионизуются посредством ПВИ с высокой эффективностью, их масс-спектры малолинейчатые и позволяют с высокой чувствительностью обнаруживать следовые количества, анализировать эти соединения в различных сложных растворах, включая биологические. Сравнение масс-спектров чистых образцов амфетамина, метамфетамина и кокаина и их смешанных с кровью образцов показывают, что масс-спектр биологических жидкостей смешанных стимуляторов состоит из суммы двух спектров, т.е. их ПВИ масс-спектр аддитивен.

Благодарности. Авторы благодарны Главному бюро судебно-медицинской экспертизы Республики Узбекистан за предоставление макроколичеств стимуляторных веществ.

Метаданные

Surface ionization of narcotic stimulants in biological samples

B.Sh. Kasimov, Sh.Dj. Akhunov, Sh.M. Akhmedov, D.T. Usmanov

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

The paper presents the experimental results of mass spectrometric studies of the regularity of surface ionization of stimulants. Mass spectra of these substances, temperature dependences of ion currents were obtained, and heats of sublimation were determined. Heterogeneous channels of reaction occurring on the hot surface of the thermoemitter of stimulants and the adsorption scheme were revealed. In addition, mixed stimulants in a biological sample were investigated to reveal the analytical possibility of the method. The detection limits and the linear dynamic range of the investigated compounds were determined.

Keywords: surface ionization mass-spectrometry, stimulants, heterogeneous reaction, heat of sublimation, biological samples, limit of detection.

Литература (References)

- [1] <https://www1.nyc.gov/assets/doh/downloads/pdf/basas/stimulants-harm-reduction-booklet-ru.pdf>
- [2] W.G. Ewing. Analytical Instrumentation Handbook: Marcel Dekker, 2-nd ed. (New York, 1453, 1997).
- [3] J.-O. Svensson, M. Andersson, E. Gustavsson, O. Beck. Electrospray LC-MS method with solid-phase extraction for accurate determination of morphine-, codeine-, and ethyl-

- morphine-glucuronides and 6-acetylmorphine in urine. *J. Anal. Toxicol.* **31**, No.2, 81-86 (2007).
- [4] B.G. Chen, S.M. Wang, R.H. Liu. GC-MS analysis of multiply derivatized opioids in urine. *J. Mass Spectrom.* **42**, No.8, 1012-23 (2007).
- [5] A. Wójtowicz, R. Wietecha-Posłuszny. DESI-MS analysis of human fluids and tissues for forensic applications. *Applied Physics A* **125**, 312, (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2564-2>.
- [6] D.T. Usmanov, S. Subhrakanti, L.Ch. Chen, S. Ninomiya, M.K. Mandal, K. Hiraoka. Probe electrospray ionization mass-spectrometry with discontinuous atmospheric pressure interface. *Eur. J. Mass Spectrom.* **21**, 327-334 (2015).
- [7] A. Habib, A. Nargis, L. Bia, P. Zhao, L. Wen. Analysis of amphetamine drug compounds in urine by headspace-dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry* **13**, 1, 2162-2170 (2020).
- [8] D.T. Usmanov, K. Hiraoka. Discontinuous atmospheric pressure interface for mass spectrometry using a solenoid pulse valve. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **30**, 1870-1874 (2016).
- [9] E. Sisco, T.P. Forbes, M.E. Staymates, G. Gillen. Rapid analysis of trace drugs and metabolites using a thermal desorption DART-MS Configuration. *Anal Methods* **8**, 35, 6494-6499 (2016). <https://doi.org/10.1039/C6AY01851C>
- [10] U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg. Surface ionization of organic compounds and it's application. *Prog. Surf. Sci.* **28**, No.3-4, 181-412 (1988).
- [11] D.T. Usmanov, U. Khasanov, A. Pantsirev, J.F. Van Bocxlaer. Analysis of omponum by surface-ionization mass spectrometry and liquid chromatography tandem mass spectrometry methods. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **53**, No.4, 1058-1062 (2010).
- [12] U.Kh. Rasulev, U. Khasanov, T.K. Islamov, M.M. Shakhitov, D.T. Usmanov. Surface-ionization mass-spectrometry, selective determination of trace amounts of opioids in urine. *Prob. Foren. Sci.* **43**, 230-234 (2000).
- [13] D.T. Usmanov, Sh.Dj. Akhunov, U. Khasanov, V.M. Rotsh-teyn, B.Sh. Kasimov. Direct detection of morphine in human urine by surface-ionization mass-spectrometry. *Eur. J. Mass Spectrom.* **26**, No.2, 153-157 (2020).
- [14] Sh.Dj. Akhunov, B.Sh. Kasimov, Kh.B. Ashurov, D.T. Usmanov. Razvitie metoda mass-spektrometrii s poverxnostnoy ionizatsiey dlya visokochuvstvitelnogo i vysokosektivnogo analiza morfina v biojldkosti. *Mass-spektrometriya* **17**, 3, 185-191 (2020).
- [15] E.YA. Zandberg, U.Kh. Rasulev, B.N. Shustrov. Termoemissiya polojitelnykh ionov organicheskikh soedineniy s oksidom volframa. *DAN SSSR* **172**, 885-886 (1967).
- [16] E.YA. Zandberg, U.Kh. Rasulev, B.N. Shustrov. Zakonomernosti obrazovaniya ionov aminami pri poverkhnostnoy reaktsii v adsorbirovannykh sloyakh. *Izv. AN SSSR, ser.fiz.* **40**, 1561-1570 (1976).
- [17] A.J. Humphrey, D.O. Hagan, *Nat. Prod. Rep.* **18**, 494-502 (2001).
- [18] S.J. Harper, N.S. Jones. Cocaine: what role does it have in current ENT practice? A review of the current literature. *The Journal of Laryngology and Otology* **120**, 10, 808-811 (2006). [doi:10.1017/S0022215106001459](https://doi.org/10.1017/S0022215106001459)
- [19] Sh. Akhunov, Kh. Ashurov, Sh. Akhmedov, B. Kasimov, V. Rotshteyn, A. Radjabov, D. Usmanov. Development of surface ionization mass spectrometry for detection of stimulants in human urine. *European Journal of Mass Spectrometry* **27**, 1, 29-38 (2021). DOI: 10.1177/14690667211002777
- [20] Y.B. Akba, M.V. Cavus. Development and validation of GC-MS method for cocaine in human urine. *J. Chromatogr. Sep. Technol.* **1**, 1, 114 (2017).

Наркотик стимуляторларнинг биологик намуналардаги сирт ионлашуви

Б.Ш. Касимов, Ш.Дж. Ахунов, Ш.М. Ахмедов, Д.Т. Усманов

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

Ушбу ишда стимуляторларнинг сирт ионлашуви конуниятларини тадқиқ қилиш бўйича тажрибавий натижалар келтирилган. Бу моддаларнинг масс-спектрлари, ион тоқларини температурага боғлиқлари олинган ва уларнинг иссиқлик сублимациялари аниқланган. Стимулянтларнинг термоэмиттер сиртида бўладиган гетероген реакция каналлари ва адсорбцияланиш схемалари топилган. Будан ташқари, усулнинг аналитик имкониятларини аниқлаш мақсадида стимулянтларни биологик намунадаги аралашмалари тадқиқ қилинган. Ўрганилган бирикмаларни аниқланиш чегаралари ва чиқиқли динамик оралиқлари аниқланган.

Калит сўзлар: сирт ионлашув масс-спектрометрияси, стимуляторлар, иссиқлик сублимацияси, биологик намуна, аниқланиш чегараси.

UZBEK JOURNAL OF PHYSICS 2021 Volume 23 Number 1

ISSN 1025-8817

INDEX
874