

**YADRO FIZIKASI INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR  
BERUVCHI DSc.02/30.12.2019.FM/T.33.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**YADRO FIZIKASI INSTITUTI  
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

**ESHBEKOV A'ZAMKUL ANORBOYEVICH**

**SHISHALARDA ION ALMASHINISH HODISALARI**

**01.04.07 – Kondensirlangan holat fizikasi**

**fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi  
AVTOREFERATI**

**Toshkent–2024**

**Fizika-matematika fanlari doktori dissertatsiyasi (DSc)  
Avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата  
диссертации доктора (DSc) по физико-математическим наукам**

**Content of the dissertation abstract  
of the doctor (DSc) on physical and mathematical sciences**

<b>Eshbekov A'zamkul Anorboyevich</b> Shishalarda ion almashinish hodisalari.....	3
<b>Эшбеков Аъзамкул Анорбоевич</b> Ионообменные явления в стеклах .....	29
<b>Eshbekov Azamkul Anorboyevich</b> Ion exchange phenomena in glasses .....	55
E'lon qilingan ishlar ro'uxati Список опубликованных работ List of published works .....	60

**YADRO FIZIKASI INSTITUTI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR  
BERUVCHI DSc.02/30.12.2019.FM/T.33.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**YADRO FIZIKASI INSTITUTI  
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

**ESHBEKOV A'ZAMKUL ANORBOYEVICH**

**SHISHALARDA ION ALMASHINISH HODISALARI**

**01.04.07 – Kondensirlangan holat fizikasi**

**fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi  
AVTOREFERATI**

**Toshkent–2024**

**Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.4.DSc/FM245 raqam bilan ro‘yxatga olingan.**

Doktorlik dissertatsiyasi O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi institutida va Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash vebsahifasi (www.inp.uz) va “Ziyonet” axborot-ta’lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy maslahatchi:**

**Nuriddinov Izzatillo**

fizika-matematika fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Yuldashev Nosirjon Xaydarovich**

fizika-matematika fanlari doktori, professor

**Mussayeva Malika Anvarovna**

fizika-matematika fanlari doktori, katta ilmiy xodim

**Jumayev Mustaqim Rofiyevich**

fizika-matematika fanlari doktori, professor

**Yetakchi tashkilot:**

**Islom Karimov nomidagi Toshkent davlat texnika universiteti**

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi instituti huzuridagi DSc.02/30.12.2019./FM/T.33.01 raqamli Ilmiy kengashning 2024-yil \_\_\_\_\_ soat \_\_\_\_\_ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. Manzil: 100174, Toshkent shahri, Ulug‘bek qo‘rg‘oni, Yadro fizikasi instituti. Tel.: (+99871) 289-31-18; faks: (+99871) 289- 36-65; e-mail: info@inp.uz

Dissertatsiya bilan Yadro fizikasi institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (\_\_\_\_\_ raqami bilan ro‘yxatga olingan. Manzil: 100214, Toshkent shahri, Ulug‘bek qo‘rg‘oni, YaFI. Tel.: (+99871) 289-31-19).

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ kuni tarqatildi.  
(2024-yil “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_dagi \_\_\_\_\_ raqamli reyestr bayonnomasi).

**M.Yu.Tashmetov**

Ilmiy darajalar beruvchi

Ilmiy kengash raisi f.-m.f.d., professor

**O.P.Tojiboyev**

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy,

kengash ilmiy kotibi

f.-m.f. PhD., katta ilmiy xodim

**E.M.Tursunov**

Ilmiy darajalar beruvchi

Ilmiy kengash huzuridagi ilmiy seminar raisi, f.-m.f.d., professor

## KIRISH (doktorlik (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Hozirgi vaqtda butun dunyoda shishalar va shishasimon birikmalar olishning yangi noan'anaviy past haroratli usullarini ishlab chiqish alohida qiziqish uyg'otmoqda. Bunga misol sifatida shishalar va ko'rsatilgan birikmalarning diffuziyaga asoslangan past haroratli ion almashinish (PHIA) bilan sintez qilishni keltirish mumkin. Ushbu usulning asl mohiyati shisha matritsasidagi ionlarni tashqi manba ionlari, odatda eritilgan tuzning ionlari bilan almashinishidir. Ikkinchi usul zol-gel sintezi texnologiyasi bo'lib, zolni olish va keyinchalik uni gelga aylantirishni o'z ichiga oladi, uning asosiy bosqichlari nano o'lchamdagi kolloid zarrachalar va qo'shimchalarni aralashtirish, gel hosil qilish va uni qolipga qo'yishdir.

Bugungi kunda bir tomondan, yorug'lik signallarini uzatishga asoslangan element bazasiga ega eng tezkor kompyuterlar ishlab chiqish uchun PHIA yordamida planar to'lqin o'tkazuvchi qatlamlarini yaratish o'ta dolzarb muammo bo'lib borayotgan bo'lsa, boshqa tomondan zol-gel sintezi yetarlicha katta o'lchamli va murakkab shakldagi materiallar ishlab chiqarishda muhim ahamiyat kasb etmoqda. So'nggi paytlarda texnologik jarayonlarida va materiallarning xususiyatlarini maqsadga muvofiq boshqarishda, shu jumladan, ion almashinish usuli bilan olinadigan shishalarning xususiyatlarini o'rganishda, radiatsion ta'sir qilish usullari keng qo'llanilmoqda. Bunda radiatsiya ta'siriga chidamli tarkiblarni sintez qilish hamda yuqori harorat va radiatsiyaning katta dozalarini kompleks qo'llagan holda shishalar strukturasi hamda xususiyatlarini maqsadga muvofiq o'zgartirishga alohida e'tibor qaratiladi.

Hozirgi paytlarda O'zbekiston Respublikasida xossalari oldindan boshqariladigan yangi materiallar, jumladan, shishasimon birikmalarni izlab topish va ularning xossalari har tomonlama o'rganish sohasidagi fundamental hamda amaliy tadqiqotlarga katta e'tibor qaratilmoqdaki, ular O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli qarorida belgilangan "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida"<sup>1</sup> nazarda tutilgan chuqur bilim talab qiluvchi ishlab chiqarishni rivojlantirish masalalarida muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 26-maydagi PF-3012-son "Qayta tiklanuvchi energiyani yanada rivojlantirish, iqtisodiyot tarmoqlari va ijtimoiy sohalarda energiya samaradorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi farmonida, 2017-yil 17-fevraldagi PQ-2789-son "O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi faoliyatini yanada takomillashtirish, ilmiy-tadqiqot faoliyatini tashkil etish, boshqarish va moliyalashtirish chora-tadbirlari to'g'risida", 2018-yil 14-iyuldagi PQ-3855-son "Ilmiy va ilmiy-texnikaviy faoliyat natijalarini tijoratlashtirish samaradorligini oshirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi qarorlarida hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa normativ-

---

<sup>1</sup>O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-sonli Farmoni. 2022-yil 28-yanvar.

huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertasiya muayyan darajada xizmat qiladi.

**Dissertatsiya mavzusi bo'yicha xorijiy ilmiy tadqiqotlar sharhi<sup>2</sup>.** Past haroratli usullar bilan shishalarni olish va ulardan foydalanishning fundamental va amaliy jihatlari dunyoning yetakchi mamlakatlaridagi ilmiy markazlar, institutlar va universitetlarda chuqur o'rganilmoqda. Shu jumladan, Yunilever molekulyar fan va informatika markazi, Illinoys universiteti, Arizona universitetining Optika fanlari markazi, Florida universitetining elektrotexnika kafedrası (AQSh), Nippon davlat telegraf va telefon korporatsiyasining tadqiqot laboratoriyalari (Yaponiya), Erlangen-Nyurnberg universiteti Fizika instituti Optika o'quv markazi, Karlsrue texnologiya institutining Nanotexnologiya instituti, (Germaniya), Kembrij universiteti, London universiteti kolleji (Buyuk Britaniya), Strasburg universiteti (Fransiya), Boloniya universiteti, Yadro fizikasi milliy instituti (Italiya), Uilfrid Lorye universiteti, Britaniya Kolumbiyasi universiteti (Kanada), Sileziya Texnika universitetining Optoelektronika kafedrası (Polsha), Sharq universiteti (Finlyandiya), Aalto universitetining fan va texnologiya maktabi, Xubey, Chanchun fizika instituti (Xitoy), Nanyan texnologiya universiteti (Singapur), "S.V.Vavilov nomidagi Davlat optika instituti Ilmiy ishlab chiqarish birlashmasi" AJ, Axborot texnologiyalari, mexanika va optika Sankt-Peterburg davlat universiteti, Moskva davlat universiteti, Kimyoviy fizika muammolari instituti, Fanlar akademiyasining Dog'iston ilmiy markazi, Dog'iston davlat universiteti (Rossiya Federatsiyasi), Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi instituti (O'zbekiston) va boshqalar.

Zarur xususiyatlarga ega bo'lgan shishasimon materiallarni past haroratli usullarda olish, PHIA va zol-gel usulini qo'llash dunyoning turli ilmiy markazlarida turli kirishmalar kiritilgan keng assortimentli turli xil sanoat shishalarini olishda qo'llanilmoqda, shu tariqa, iqtisodiyotning turli sohalarida, ayniqsa, fotonika va integral optika elementlarni ishlab chiqarishda qo'llaniladigan juda moslashuvchan hamda istiqbolli texnologiyadir.

Ayni paytda dunyoning ko'plab mamlakatlarida bir qator ustuvor yo'nalishlar, jumladan, yuqori va past haroratlarda turli xil shishalarni sintez qilishning yuqori samarador laboratoriya hamda sanoat usullarini, shu jumladan, shishasimon materiallarning turli xususiyatlarini, shu jumladan, radiatsion xususiyatlarini texnologik yo'l bilan boshqarish, texnologik jarayonlarda foydalaniladigan hodisalarning fundamental qonuniyatlarini o'rnatish bo'yicha keng qamrovli tadqiqotlar amalga oshirilmoqda.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalar taraqqiyotining ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Dissertatsiya ishi respublika fan va texnologiyalari rivojlantirishning II. "Energiya, energiya tejash va muqobil energiya manbalari" ustuvor yo'nalishlariga muvofiq bajarildi.

**Muammoni o'rganilganlik darajasi.** Shishasimon materiallar sintezining eksperimental va nazariy masalalari, shishasimon materiallar va ular asosidagi

---

<sup>2</sup>Dissertatsiya mavzusi bo'yicha xorijiy ilmiy ishlar sharhi: <https://sciencejournals.ru/journal/fizkhst>; <https://www.sciencejournals.ru/journal/orgkhim>; <https://journals.ioffe.ru/journals>; <https://ceramics.org/publications-resources/journals>; <https://link.springer.com/journal>; <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-food-and-drug-analysis> va boshqa manbalar asosida amalga oshirildi.

nanosistemalarni o'rganish usullari hamda ularni amaliy qo'llash muammolari bilan dunyoning ko'plab yetakchi olimlari, shu jumladan, rossiyalik (G.T.Petrovskiy, N.V.Nikanorov, S.K.Yevstropov, Yu.A.Zhatkin, V.G.Ilin, V.V.Jurhina, A.I.Sidorov, A.M.Butaev, L.V.Glebov), kanadalik (T.G.Giallorenzl, E.L.West, R.Kirk, R.Glnter, B.A.Andrews), amerikalik (S.S.Kistler, G.Steward, C.A.Millar, P.Madasamy, M.M.Morrell, D.F.Geraghty, S.Honkanen, N.Peyghambarian), belaruslik (O.N.Bilan, N.G.Cherenda), o'zbekistonlik (Sh.A.Vahidov, G.I.Ikromov, I.Nuritdinov, I.X.Isaev, A.N.Salaxitdinov, Sh.K.Salimov, S.S.Qosimova, M.A.Qosimjonov) tadqiqotchilar shug'ullanganlar.

Ular shisha ishlab chiqarishning yuqori haroratli usulidan farqli o'laroq, past haroratli ion almashinuvi sintezi jarayonida shishalar holati uning shakllanishining barcha bosqichlarida muvozanatsiz holatda ekanligini aniqladilar. Shu sababli sintez qilinadigan shishalarning tuzilishi va xususiyatlari texnologik jarayonlarning parametrlaridan kuchli bog'liq bo'ladi.

Shu bilan birga, ba'zi muammolar, xususan, ionlashtiruvchi nurlanishning past haroratli usullar bilan sintez qilingan shishalar tuzilishi va xususiyatlariga ta'siri, ayniqsa, harorat va yuqori dozali ionlashtiruvchi nurlanishning to'liq o'tkazuvchi qatlamlarning hosil bo'lish qonuniyatlariga, ularning issiqlik va radiatsion xarakteristikasiga kompleks ta'siri hal etilmasdan qolmoqda.

**Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim va ilmiy tadqiqot muassasalarining ilmiy tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti Samarqand davlat universiteti ilmiy tadqiqot ishlari rejasining 236-sonli "Optikaviy materiallarga termoradiatsiyaviy ta'sirini o'rganish" (1991-1995), O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi instituti ilmiy tadqiqot ishlari rejasining F2-F065+F071 "O'rin almashuvchi va suqilma qattiq eritmalarda issiqlik va radiatsiya bilan stimullangan hodisalar" (2007-2011), Samarqand davlat universiteti Muhandislik fizikasi instituti "Zamonaviy elektronika ehtiyojlarini qondirish va quyosh energiyasini yuqori FIK bilan elektr energiyasiga aylantiruvchi yangi materiallarni sintez qilish va ularning fizik xossalarini o'rganish" (2022-2025) mavzulari doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** o'rganilayotgan shishalar sintezi va ularda termik hamda termoradiatsiyaviy ishlov berish jarayonida ion almashinadigan qatlamlar, xususi va kirishma nuqson markazlari hosil bo'lish qonuniyatlarini aniqlashdan iborat.

#### **Tadqiqot vazifalari:**

$\gamma$ -nurlanish maydoni va yuqori harorat ta'sirida shisha yuzasida ion almashinadigan qatlamlarni sintez qilish usulini ishlab chiqish;

indikatorlar (temir ionlari, germaniy va boshqalar) yordamida past haroratli  $\text{Na}^+_{\text{shisha}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{eritma}}$  ion almashinuvida turli xil shishalardagi valent-koordinatsiya o'zgarishlarini va ularning ishtirokidagi radiatsiyaviyhodisalarni tajribada tadqiq qilish;

ftorsirkonat shishalarda radiatsiyaviy markazlarni o'rganish va ularning tabiatini aniqlash;

radikallar nuqtai nazaridan radiatsiyaviy markazlarnig hosil bo'lish mexanizmlari haqidagi tasavvurlarini rivojlantirish.

**Tadqiqotning obyekti** sifatida an'anaviy yuqori haroratli sintez usuli bilan olingan, shuningdek past haroratli ion almashinuvi hamda zol-gel usulida sintez qilingan kvarts, silikat, germanat, fosfat, ftorsirkonat shishalari olingan.

**Tadqiqotning predmeti** bo'lib ion almashinuvi va zol-gel sintezida kvarts, silikat, germanat, fosfat va ftorsirkonat shishalarining hosil bo'lish jarayonlari, shuningdek, bu shishalarda xususiy, kirishmaviy va radiatsiyaviy markazlarining hosil bo'lishi qonuniyatlari hisoblanadi.

**Tadqiqotning usullari:** shisha sintezining an'anaviy yuqori haroratli usuli, gamma nurlar maydonida va maydoni ta'sirisiz past haroratli ion almashinuvi, kvarts shishalarining zol-gel sintezi, to'liq tashuvchi modalarning rezonans uyg'atilishi, optikaviy (absorbtsion, foto- va radioluminessensiya), elektron-paramagnit, yadroviy-magnit spektroskopiyalari.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

K-8 silikat shishalarida birinchi marta ishqor kationlarining  $\gamma$ -nurlanish maydoni ta'sirida radiatsiya bilan tezlashtirilgan diffuziya hodisasi topildi va tajribalarda radiatsiya bilan stimullashadigan diffuziyadan foydalanib shishalarda ion almashinishi bilan to'liq tashuvchi qatlam hosil bo'lish tezligini oshirish imkoniyati mavjud ekanligi ko'rsatilgan;

ion almashinish jarayonida ishqoriy germanat shishalari tarkibida  $K^+$  kationlari konsentratsiyasining oshishi germanat shishalari to'rining strukturaviy o'zgarishiga olib kelishi, natijada oktaedrda joylashgan germaniy atrofidagi peroksid radikallari soni ko'payishi, tetraedr bilan o'ralgan germaniyda joylashgan  $E_{Ge}^I$ -markazlari soni esa kamayishi aniqlangan;

fosfat shishlarida kumush miqdori past bo'lgan eritmada boradigan ion almashinuv jarayonida ham xuddi yuqori haroratlarda sintez qilingan shishalarda kuzatiladiganiday  $PO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ag^0$ ,  $Ag_2^+$  radiatsiyaviy paramagnet markazlari hosil bo'lishi ko'rsatilgan;

sol-gel usuli va an'anaviy yuqori harorat usuli bilan olingan kvarts shishalari to'rining tuzilishi bir-biriga yaqin ekanligi, bu esa ularning strukturasi bir xildagi xususiy va kirindi radiatsiyaviy markazlar hosil bo'lishiga olib kelishi aniqlangan;

birinchi marta EPR- usuli bilan ftorsirkonat shishalarida kislorod, sirkoniy va ftor bilan bog'liq radiatsiyaviy paramagnit markazlari aniqlangan hamda peroksid radikalining radiatsiyaviy paramagnit markazlarining signallari kislorodli kirindilar bilan bog'liqligi ko'rsatilgan;

ftorsirkonat shishalarda seziiy ionlarining mavjudligi temir ionlarining bir tekis taqsimlanishiga va ularning uch valentli holatga o'tishiga olib kelishi aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

ishqoriy silikat shishasi asosida shishaga ishqoriy erigan tuzda past haroratli issiqlik bilan ishlov berish yo'li bilan to'liq tashuvchilar olishning yangi usuli ishlab chiqilgan, bunda sindirish ko'rsatkichini, modlar sonini va to'liq tashuvchi qatlamining chuqurligini oshirish uchun issiqlik bilan ishlov berish gamma maydonida amalga oshirilgan;



tarkibiga shisha hosil qiluvchi sifatida fosfor besh oksidi hamda kaliy, kalsiy va alyuminiy kiritilgan fosfat shishasi asosida uzoq muddatli ta'siriga ega shishasimon o'g'it ishlab chiqilgan, u boshqa o'g'itlardan ta'sir qilish muddatini uzaytirish maqsadida tarkibiga qo'shimcha bor, mis, kobalt va rux oksidlari kiritilganligi bilan farq qiladi;

shisha sintez qilish usuli bilan yuqori ishlab chiqarish samaradorligiga ega, mahsulot arzonligini, iqtisodiy tejamkorlikni ta'minlovchi ametistning sun'iy immitatorini olish usuli ishlab chiqilgan;

gel hosil bo'lish vaqtida qurish jarayonini nazorat qilish maqsadida dastlabki aralashma eritmasiga formamid va ammiakli suvni kiritish bilan tijoratda mavjud bo'lgan K-1 tipidagi silikat zolining 25%li ishqoriy eritmasidan monolit optik materiallarni sintez qilish uchun zol-gel usuli ishlab chiqilgan; bunda olingan gel 20-60 °C haroratda konvektiv quritilgan, katta o'lchamli monolit kserogellar olish uchun yakuniy bosqichda monolit namunani g'ovak SiO<sub>2</sub> kukunida quritish uslubidan foydalanilgan;

zol-gel usuli bilan sintez qilingan monolit kserogellarni (silikagellarni) ~1000 °C gacha qizdirish orqali nuqsonsiz, bir jinsli (umumiy g'ovakligi 60% gacha bo'lgan) kvarts shishalari hamda namlikligi past va o'rtacha diametri ~70 Å bo'lgan g'ovak silikagellar olish mumkinligi ko'rsatilgan;

zol-gel usulida sintez qilingan kvarts shishalarni yuqori harorat va yuqori dozali ionlashtiruvchi nurlanish ta'sirida qayta ishlash xususiy nuqsonlar sonining keskin kamayishiga olib kelishi aniqlangan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi** tadqiqot mavzusi bo'yicha qo'yilgan vazifalarning fizikaviy asoslanganligi, sinovdan o'tgan zamonaviy absorbsiya, lyuminessensiya, elektron-paramagnit usullaridan foydalanilganligi, tajriba natijalarining katta hajmi va ularning kondensirlangan holat fizikasining asosiy tamoyillari hamda qonunlariga muvofiqligi bilan asoslanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundan iboratki, ular past haroratli usullar bilan sintez qilishning texnologik usullari haqida yangi ma'lumotlar, nuqson holatlarining spektral xarakteristikalari va ularning sintez qilingan materiallardagi identifikatsiyalari haqida yangi original ma'lumotlar beradi, ular shishalardagi radiatsiyaviy nuqsonlar paydo bo'lishining va nurlanish bilan kelib chiqadigan jarayonlar qonuniyatlarining to'liqroq tasvirlash imkoniyatini beradi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati oldindan belgilangan xususiyatlarga ega bo'lgan materiallarni olish, ularning nurlanishga chidamliligini oshirish va ushbu materiallar asosida ishlab chiqarilgan mahsulotlarning xususiyatlarini nazorat qilish imkonini berishi bilan aniqlanadi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Shishalardagi ion almashinish hodisalarini o'rganish bo'yicha ilmiy natijalarga asoslanib:

kremniy oksidi zolidan birjinsli, ko'rish va UB spektral oraliqlarida yuqori shaffofligi bilan xarakterlanadigan monolit g'ovak kserogellar hamda kvarts shishalari olishning imkoniyati xorijiy tadqiqotchilar tomonidan qo'llanilgan (xalqaro ilmiy jurnallardagi havolalar: Glass Physics and Chemistry 2003, 29, 513-

515; Physics and Chemistry, Vol. 30, No. 1, 2004. – P. 107-108; Glass Physics and Chemistry. 2009, Voi. 25, No 1. – P. 181-190; Journal of Materials Science Letters 2000, 19. – P. 37-39). Natijalardan foydalanish texnik jihatdan qimmatli fotofizik, fotokimyoviy va elektrokimyoviy xususiyatlarga ega bo‘lgan organik-noorganik hamda noorganik nanogibridlar va kserogellarni olishning bir qator yangi istiqbolli usullarini ishlab chiqish imkonini bergan;

yuqori g‘ovaklikka ega bo‘lgan kvarts shishalarini sintez qilishning yakuniy bosqichida qo‘llaniladigan monolit silikagellarni konvektiv quritish usuli, ishlab chiqilgan zol-gel sintez usuli va namligi past bo‘lgan nuqsonsiz, bir jinsli silikagellarni ishlab chiqish, umumiy g‘ovakliligi 60% gacha va o‘rtacha diametri ~ 70Å bo‘lgan ilmiy natijalar Samarqand davlat universiteti F-OT-F7-84 “Kimyoviy datchiklarning yangi avlodi uchun gazga sezgir materiallar sintezining nazariy asoslari” mavzusidagi fundamental loyihasi doirasida foydalanilgan (Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining 2023-yil 27-oktyabrdagi 10-5590-sonli xati). Natijalardan foydalanish gazga sezgir materiallarni sintez qilish imkonini bergan;

tavsiya etilgan zol-gel usuli bilan olingan termoradiatsiya usuli bilan ishlov berilgan kvarts shishalari namunalarda nuqsonlar sonining kamaytirishi, sirt qatlamlarining tuzilishi va tarkibini o‘zgartirishiga ta’siri, Samarqand davlat universiteti F-OT-F7-84 “Kimyoviy datchiklarning yangi avlodi uchun gazga sezgir materiallar sintezining nazariy asoslari” mavzusidagi fundamental loyihasi doirasida qo‘llanilgan (Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining 2023-yil 27-oktyabrdagi 10-5590-sonli xati). Natijalardan foydalanish yangi avlod kimyoviy sensorlar uchun sintez qilingan gazga sezgir materiallarning nuqsonlarini kamaytirishga yordam bergan;

boshlang‘ich komponentlar sifatida tijoratda ishlab chiqarilgan K1 kremnezem zolini o‘z ichiga oluvchi suyuqlik aralashmasidan silikagel hosil qilish jarayonini o‘rganish natijalari, formamid va ammoniy gidroksidi NH<sub>4</sub>OH, shuningdek, 12:3:2 komponentlarning hajm nisbati bilan ushbu tizimdagi gellash vaqtining haroratga bog‘liqligi “Optik nanomateriallarni olishning suyuqlik usullari” (Yevstropev S.K., Nikonorov N.V. – Sankt-Peterburg: ITMO universiteti, 2018. – 84 b.) mavzusidagi o‘quv qo‘llanmada foydalanilgan. O‘quv qo‘llanma Rossiya Federatsiyasi oliy ta’lim tizimidagi federal o‘quv-uslubiy birlashma tomonidan 12.00.00 Fotonika, asbobsozlik, optik va biotexnika tizimlari va texnologiyalari bo‘yicha mutaxassisliklar va ta’lim yo‘nalishlarining kengaytirilgan guruhi uchun Oliy ta’lim magistratura dasturlari 12.04.03 “Fotonika va optoinformatika” yo‘nalishi bo‘yicha “Fotonika va optoinformatika nanotexnologiyalarining fizik asoslari” fanini o‘rganishda 2017-yil 05-dekabrdagi 3-sonli bayonnoma bilan tavsiya etilgan;

fosfat shisha asosida uzoq muddatli ta’sirga ega shishasimon o‘g‘it ishlab chiqilgan (SSSR Fan va texnika davlat qo‘mitasi huzuridagi Ixtirolar va kashfiyotlar davlat qo‘mitasi tomonidan №1742276-raqam bilan ro‘yxatga olingan mualliflik huquqi guvohnomasi, 1992-yil 22-fevraldagi №23-sonli byuleten). Bunda o‘g‘itning ta’sirini kuchaytirish va ta’sir muddatini uzaytirish uchun hamda uning

agrokimyoviy xususiyatlarini yaxshilash maqsadida qo‘shimcha ravishda bor, mis, kobalt va rux oksidlari kiritilgan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 25 ta xalqaro va respublika miqyosidagi ilmiy-amaliy anjumanlarda ma’ruza hamda muhokama qilingan.

**Tadqiqot natijalarining e’lon qilinishi.** Dissertatsiya mavzusi doirasida jami 35 ta ilmiy ish nashr qilingan, shulardan, Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 9 ta maqola, ulardan 3 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan, 1 ta mualliflik guvohnomasi olingan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, olti bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning umumiy hajmi 184 betni tashkil etadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning **kirish** qismida o‘tkazilgan tadqiqotning dolzarbligi va zarurati asoslangan. Tadqiqotlarning respublikada ilm-fan va texnologiyalarni rivojlantirishning asosiy ustuvor yo‘nalishlari bilan aloqasi ko‘rsatilgan. Muammoni o‘rganish darajasi muhokama qilingan, maqsad va vazifalar shakllantirilgan, obyektlar tanlangan, tadqiqot mavzusi aniqlangan va tadqiqot usullari tavsiflangan. Ilmiy yangilik ta’kidlangan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan. Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati qayd etilgan. Ishning aprobatsiyasi va chop etilgan ilmiy ishlar, shuningdek, dissertatsiyaning hajmi va tuzilishi to‘g‘risida qisqacha ma’lumot berilgan.

Dissertatsiyaning birinchi bobi **“Shisha sintezining fizik-kimyoviy xususiyatlari va xossalari”** nomli adabiyotlar sharhiga bag‘ishlangan. Bu bobda shishalarda nurlanish markazlari, elektron-teshik markazlari va radikallar hosil bo‘lishining ayrim jihatlari, temir ionlarining koordinatsiya-valentlik holatlari, tarkibida metallar bo‘lgan shishalarning spektral xossalari va zol-gel sintezi natijasida olingan shishasimon holatlar ko‘rib chiqilgan. Adabiyotlar tahlili shuni ko‘rsatadiki, past haroratlarda ion almashinadigan diffuziya va zol-gel usuli bilan olingan shishalarda strukturaviy relaksatsiya jarayonlari mikrostruktura darajasida yetarli darajada o‘rganilmagan. Shishasimon materiallarning tuzilishi va xususiyatlariga termoradiatsiyaviy ishlov berishning ta’siri ham yetarlicha o‘rganilmagan. Tajriba ma’lumotlarini tahlil qilish asosida ushbu tadqiqotning aniq masalalari berilgan.

Dissertatsiyaning **“Tadqiqot obyektlari va tajriba metodlari”** deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot obyektlari va tajriba metodikasi tavsiflangan. Tadqiqot obyektlari sifatida yuqori va past haroratli sintez usullari (PHIA va zol-gel usuli) bilan sintez qilingan oksidli hamda ftorsirkonatli shishalar olingan bo‘lib, ular olingan materiallarda radiatsiyaviy nuqsonlar va to‘lqin o‘tkazuvchanlik xossalari taqqoslash maqsadlarida tanlangan.

Zol-gel sintez usuli – bu shishasimon materiallarni sintez qilish texnologiyasi bo‘lib, u zolni olish va keyin uni gelga aylantirish, ya’ni hosil bo‘lgan fazoviy panjara suyuq dispersiya muhitidan iborat kolloid tizimga aylantirishni o‘z ichiga oladi.

**Ishqoriy-kalsiy-silikat shishalarni sintez qilish.** Shisha sintezi 1500 °C haroratda kvarts tigellarida amalga oshirildi. Sintez jarayonida maxsus tozalik darajasidagi reagentlar ishlatilgan. O‘rganilayotgan shishalarning tarkiblari quyida keltirilgan.

1.  $25 \text{ Na}_2\text{O} + 15 \text{ CaO} + 60 \text{ SiO}_2$
2.  $30 \text{ Na}_2\text{O} + 10 \text{ CaO} + 60 \text{ SiO}_2$
3.  $35 \text{ Na}_2\text{O} + 5 \text{ CaO} + 60 \text{ SiO}_2$
4.  $28 \text{ Na}_2\text{O} + 4 \text{ CaO} + 68 \text{ SiO}_2$

**Ishqoriy-germanatli shishalarni sintez qilish.** Tadqiqotlar uchun ikki turdagi germanat shishalari sintez qilindi: tarkibiga alyuminiyning miqdori doimiy bo‘lgan shisha namunalari (I tarkibidagi shisha namunalari):

1.  $25 \text{ Na}_2\text{O} + 25 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$
2.  $20 \text{ Na}_2\text{O} + 5 \text{ K}_2\text{O} + 25 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$
3.  $15 \text{ Na}_2\text{O} + 10 \text{ K}_2\text{O} + 25 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$
4.  $5 \text{ Na}_2\text{O} + 20 \text{ K}_2\text{O} + 25 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$

va galliyning miqdori doimiy bo‘lgan shisha namunalari (II tarkibidagi shisha namunalari):

1.  $25 \text{ Na}_2\text{O} + 25 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$
2.  $20 \text{ Na}_2\text{O} + 5 \text{ K}_2\text{O} + 25 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$
3.  $15 \text{ Na}_2\text{O} + 10 \text{ K}_2\text{O} + 25 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$
4.  $5 \text{ Na}_2\text{O} + 20 \text{ K}_2\text{O} + 25 \text{ Ga}_2\text{O}_3 + 50 \text{ GeO}_2$

**Siliko- fosfat shishalar.** Shishalar kvarts tigellarda maxsus toza reagentlardan sintez qilingan, ularning tarkibi quyida mol% hisobida eltirilgan:

1.  $26,23\text{P}_2\text{O}_5 + 12,48\text{SiO}_2 + 19,9\text{Al}_2\text{O}_3 + 3,17\text{B}_2\text{O}_3 + 4,95\text{Na}_2\text{O} + 29,11\text{K}_2\text{O} + 0,5\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3,66 \text{ La}_2\text{O}_3$ .
2.  $27,23\text{P}_2\text{O}_5 + 22,95\text{SiO}_2 + 20,66\text{Al}_2\text{O}_3 + 3,29\text{B}_2\text{O}_3 + 5,14\text{Na}_2\text{O} + 30,21\text{K}_2\text{O} + 0,52\text{Nd}_2\text{O}_3$

**Ftorsirkonatli shishaklar.** Shishalar “O‘T” markali metall ftoridlardan CY-2000 markali shishasimon uglerodli tigellarda argon bo‘lgan yopiq hajmda 900 °C haroratda bir soat davomida eritib, keyin inertsiyal sovutilgan holda sintez qilindi. Ftorsirkonat shishalarini ishlab chiqarish uchun tabiiy zirkoniy tarkibiga ega bo‘lgan aralashmalar va  $^{91}\text{Zr}$  magnit yadrolari bilan boyitilgan izotop ishlatilgan. O‘rganilgan ftorsirkonat shishalari quyidagi tarkiblarga ega (mol%):

1.  $60 \text{ ZrF}_4 \cdot 28 \text{ BaF}_2 \cdot 4 \text{ AlF}_3 \cdot 8 \text{ NdF}_3$ .
2.  $58 \text{ ZrF}_4 \cdot 28 \text{ BaF}_2 \cdot 14 \text{ PbF}_2 \cdot 4 \text{ AlF}_3$ .
3.  $51 \text{ ZrF}_4 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ LaF}_3 \cdot 5 \text{ LaF}_3 \cdot 5 \text{ PbF}_2 \cdot 3 \text{ AlF}_3$
4.  $54 \text{ ZrF}_4 \cdot 35 \text{ BaF}_2 \cdot 7 \text{ YF}_3 \cdot 4 \text{ AlF}_3$ .
5.  $57 \text{ ZrF}_4 - 34 \text{ BaF}_2 - 5 \text{ LaF}_3 - 4 \text{ AlF}_3$
6.  $57 \text{ }^{91}\text{ZrF}_4 \cdot 34 \text{ BaF}_2 \cdot 5 \text{ LaF}_3 \cdot 4 \text{ AlF}_3$ .

Temirning konsentratsiyasi turlicha (1-5 mol%) bo'lgan ftorsirkonat shishalar ham sintez qilindi.

**Ishqorli-silikat shishalari.** Shishalar sintezi 1600°C haroratda kvarts tigellarida amalga oshirildi. Sintezda quyidagi reaktivlar ishlatilgan "O'T": SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>. Sintez jarayonida 100 mol% shisha tarkibiga ortiqcha Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qo'shimchalari kiritilgan. O'rganilgan shishalarning tarkiblari 1-jadvalda keltirilgan.

1600 °C haroratda kvarts tigellarida SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> o'ta toza reagentlardan ishqorli-silikat shishalarining quyidagi tarkiblarda sintez qilingan (sintez jarayonida shisha tarkibiga 100 mol %d an ortiq Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qo'shimchalari kiritilgan) (1-jadvalga qarang).

**1-jadval**

**Tadqiqot uchun sintez qilingan ishqoriy-silikat shishalarining tarkiblari**

№ shisha	K <sub>2</sub> O mol %	Na <sub>2</sub> O mol %	SiO <sub>2</sub> mol %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol %
1	-	25	75	6,3·10 <sup>-3</sup>
2	5	20	75	9,3·10 <sup>-3</sup>
3	10	15	75	1,3·10 <sup>-2</sup>
4	15	10	75	9,4·10 <sup>-3</sup>
5	20	5	75	1,3·10 <sup>-2</sup>
6	25	-	75	3·10 <sup>-2</sup>
7	-	25	75	1,2·10 <sup>-2</sup>
8	-	25	75	2,7·10 <sup>-2</sup>
9	-	25	75	1,2·10 <sup>-1</sup>
10	-	25	75	1,2·10 <sup>-1</sup>
11	-	25	75	1,14

**K-8 shishasi.** To'liq o'tkazgich qatlamlarini hosil qilish uchun K-8 tipidagi silikat shishadan 40x10x3 mm o'lchamdagi sayqallangan namunalar va fotoplastinkalardan foydalanilgan, ularga KNO<sub>3</sub> eritmasida 350-500 °C haroratda, quvvati 3000 R/s bo'lgan <sup>60</sup>Co izotopi gamma nurlari maydonida va maydon tashqarisida issiqlik bilan ishlov berilgan. Namunalarning o'lchamlari pechning dizayn o'lchamlari bilan cheklangan.

**O'lchash va nurlantirish uchun tajriba uskunalari.** O'rganilayotgan shishalarda ionlashtiruvchi nurlanish ta'sirida paydo bo'lgan paramagnit yutilishni qayd etish X - diapazonli Radiopan SE/X firmasi tomonidan Yaponiyada ishlab chiqarilgan "JEOL JNM-3" va Rossiyada ishlab chiqarilgan RE-1308 "M" radiospektrometrlarida amalga oshirildi. Massasi 250 mg gacha bo'lgan bo'lak shaklidagi namunalar EPR spektrlari xona haroratida 100 kHz magnit maydon modulyatsiyasi bilan olingan.

Fe<sup>3+</sup> tarkibini aniqlashda o'rtacha nisbiy xatolik taxminan 10%ni tashkil qiladi.

O'lchovlar suyuq azot va xona haroratlarida amalga oshirildi. O'lchovlar uchun shisha namunalari bo'lakchalar shaklida olingan.

Optik yutilish spektrlari  $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  o'lchamdagi shaffof va sayqallangan namunalarda o'lchandi. Spektrlar xona haroratida SF-46 (190-1100 nm oraliqda) va SF-20 (190-2500 nm oraliqda) spektrofotometrilarida qayd etilgan. SF-20 spektrometri uchun o'lchov xatosi standartga nisbatan  $\sim 5\%$  gacha.

#### **Radioluminessensiya va fotoluminesseniyaning yozib olishi.**

Radioluminessensiya "Карл Цейс" SPM-2 spektrografida 300-830 nm spektral oraliqda 0,5-5 nm aniqlik bilan o'lchandi. Kanal haroratida,  $^{60}\text{Co}$  manbaidan  $\sim 3000$  R/s quvvatli gamma nurlari bilan nurlantirildi. Past haroratlarda o'lchash uchun namunalarning maxsus dyuarlarga joylashtirildi va kerakli haroratgacha sovutildi.

Fotoluminessensiya va optik uyg'otish spektrlari "Fica-55" spektrofluorometrida qayd etilgan bo'lib, u spektrni yozib olish moslamasining spektral sezgiriligiga avtomatik moslashtirishni ta'minlaydi. O'lchashlar 4,2; 77; va 300 K haroratda amalga oshirildi.

**Namunalarga termik va termoradiatsiyaviy ishlov berish shartlari.** Optik shishalar faqat nurlanganda paramagnetizmni namoyon qiladi. Shuning uchun Yadro fizikasi institutida namunalarning hovuz tipidagi gamma qurilmasida  $^{60}\text{Co}$  manba gamma nurlari bilan 100, 600, 2000 yoki 5000 R/s quvvatda va  $10^5$  dan  $10^9$  R gacha bo'lgan dozalarda, suyuq azot va nurlantirish kanalining haroratida nurlantirildi. Shishalar, shuningdek, ( $10^{-3}$  Pa) vakuumda kavsharlangan ampulalarda nurlantirilgan. Nurlantirish uchun plastinkalar, shisha bo'laklari, kukun (maydalangan shisha) shaklida namunalarning olinishi.

Eritilgan tuz  $\text{KNO}_3$  va  $\text{AgNO}_3$  qo'shimchalarida termoradiatsiyaviy ishlov berish quyidagi tartibda amalga oshirildi: shishalar eritilgan  $\text{KNO}_3$  yoki  $\text{AgNO}_3$  qo'shimchalari bilan kvarts tigelga solindi. Kerakli haroratgacha qizdirilgan pech  $^{60}\text{Co}$  manba maydoniga tushirildi. Manbaning quvvati 500-5000 R/s. Ishlov berish vaqti 0,5 dan 7 soatgacha. Nurlantirish harorati 350-450 °C. Taqqoslash uchun, maydondan tashqarida namunalarga aynan o'xshash issiqlik bilan ishlov berish parallel ravishda olib borildi.

**To'lqin o'tkazgich xususiyatlarini tajribada aniqlash (Sindirish ko'rsatkichini o'lchash).** Ion almashinishgan planar to'lqin o'tkazgichlar asosida integral optik qurilmalarni qurish uchun to'lqin o'tkazgichning chuqurligi  $n(x)$  bo'yicha sindirish ko'rsatkichining (SK) taqsimlanish funksiyasi ko'rinishi, ya'ni SK profilini bilish kerak. SK – bu to'lqin o'tkazgich modlarini rezonansli uyg'otish usulidir. To'lqin o'tkazgich prizma yordamida uyg'otilgan. Ushbu profilni tajribada aniqlash murakkab masaladir. Ba'zi ko'pmodali to'lqin o'tkazgichlar uchun bu muammo interferometr yoki rentgen mikroanalizi yordamida hal qilinadi.

Ushbu ishda ion almashingan qatlamlarni o'rganish uchun bilvosita buzilmaydigan usul ishlatilgan, bu to'lqin o'tkazgichning modalari spektrini o'lchash va sindirish ko'rsatkichi profilini hisoblash imkonini beradi – bu to'lqin o'tkazgich modlarini rezonansli uyg'otish usulidir.

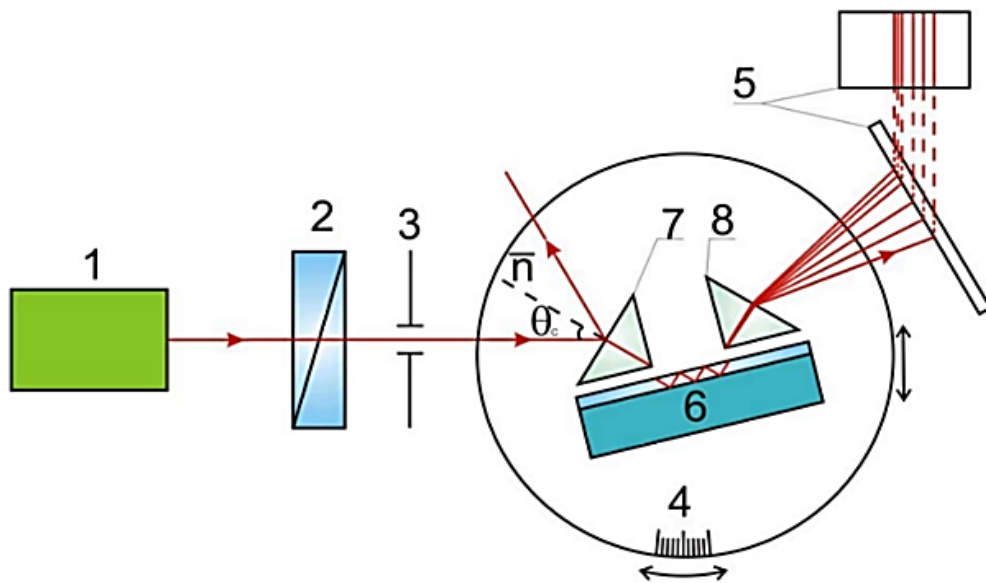
Effektiv SK ni o'lchash usuli prizmaga kiritish uchun  $\beta_p$  kesish burchagini aniqlashdan iboratdir.

$$n_m = n_p \cdot \sin \left[ P \pm \arcsin \frac{\sin \theta_m}{n_p} \right] \quad (1)$$

bu yerda  $n_m$  – to‘lqin o‘tkazgich modalarining samarali SK ( $m=0, 1, 2$  – modalar raqami);

$n_p$  – prizmaning sindirish ko‘rsatkichi;  $P$  – prizma asosidagi burchak;  $\theta_c$  – to‘lqin o‘tkazgichni rezonans uyg‘otish burchagi.

Shunday qilib,  $n_m$ ni aniqlash uchun prizmaning SK dan tashqari, prizma asosi va kirish qirrasii orasidagi  $P$  burchakni hamda prizmaning kirish qirrasiga  $\theta_c$  tushish burchagini ham bilish kerak. Tajriba o‘tkazish qurilmasi 1-rasmda keltirilgan. Prizmalar kirish va chiqishi TΦ-5 shishasidan yasalgan ( $n_p=1.74971$ ). Prizma kirish burchagi ΓC-5 goniometrida o‘lchandi, prizma asosi va kirish qirrasii orasidagi burchak  $p = 50^{\circ}32'49'' \pm 5''$ .  $\theta_c$  burchakni o‘lchashda xatolik  $\pm 1$  bo‘lib, bu holda effektiv SK ni aniqlashda xatolik  $n_m = \pm 2 \cdot 10^{-4}$  bo‘ldi.



1-bitta modli He-Ne lazer (JIT-52-2),  $\lambda=0,6328$  mkm, 2-polyarizator, 3-diafragma, 4-limbo bilan aylanuvchi stol (strelkalar aylanuvchi stolning mumkin bo‘lgan harakatlarini ko‘rsatadi), 5-ekran, 6-tadqiq qilinadigan planar to‘lqin o‘tkazgich, 7-8- prizmaning kirish va chiqishi

**1-rasm. To‘lqin o‘tkazgich parametrlarini o‘lchash uchun tajriba qurilmasi sxemasi**

**“Silikat va germanat shishalarining ion almashinadigan qatlamlarining xususiyatlarini o‘rganish”** nomli uchinchi bob silikat va germanat shishalarining ion almashinadigan qatlamlarini o‘rganishga bag‘ishlangan. Bobda erigan  $KNO_3$  tuzda issiqlik bilan ishlov berish jarayonida silikat shishalari K-8da optik sifatgacha sayqallangan to‘lqin o‘tkazgich qatlamlarining hosil bo‘lish jarayonlari ko‘rib chiqiladi. Turli radiusli  $Na^+_{shisha} \leftrightarrow K^+_{eritmali}$  ionlarning almashinishi natijasida shishaning sirt qatlamida mexanik siqilish kuchlanishlari vujudga keldi, bu esa zichlik effekti tufayli to‘lqin o‘tkazuvchi qatlam hosil bo‘lishiga olib keldi.

Gamma maydonida va gamma maydonisiz  $350^{\circ}C$  da  $KNO_3$  erigan tuzda optik sifatgacha sayqallangan K8 shishasiga termik ishlov berish jarayonida  $350^{\circ}C$  dan

boshlab shisha tarkibidagi Na<sup>+</sup> ionlarini eritmadagi K<sup>+</sup> ionlari bilan almashinib, shisha yuzasida to‘lqin o‘tkazuvchi qatlamlar hosil bo‘la boshlaydi (2-3-jadval).

### 2-jadval

**350 °C haroratda eritilgan KNO<sub>3</sub> tuzda issiqlik bilan ishlov berish vaqtiga qarab K-8 shishalarining TM polarizatsiyasining to‘lqin o‘tkazgich modlarining  $\Delta n_o$  sindirish ko‘rsatkichining o‘zgarishi**

Issiqlik bilan ishlov berish vaqti t, soat	To‘lqin o‘tkazgich modlari, $\Delta n \cdot 10^{-4}$					
	$\gamma$ - maydonisiz			$\gamma$ - maydonida		
	TM <sub>0</sub>	TM <sub>1</sub>	TM <sub>2</sub>	TM <sub>0</sub>	TM <sub>1</sub>	TM <sub>2</sub>
1	13	-	-	32	8	-
2	27	-	-	43	18	-
3	34	-	-	51	25	-
4	40	7	-	58	30	11
5	44	10	-	60	33	14
6	45	12	-	62	35	16

### 3-jadval

**Gamma-maydonda va gamma-maydonisiz termik ishlov berish jarayonida K-8 shishasida Na<sup>+</sup><sub>shisha</sub> ↔ K<sup>+</sup><sub>eritma</sub> past haroratli almashinuvi natijasida olingan to‘lqin uzatuvchi qatlamlarning parametrlari**

Harorat T°C	To‘lqin o‘tkazgich modlar soni		Sindirish ko‘rsatkichining $\Delta n_o$ o‘shishi, 3 soatda.		To‘lqin o‘tkazgich qatlam chuqurligi h MKM	
	Gamma maydonida	Gamma maydonisiz	Gamma maydonida	Gamma maydonisiz	Gamma maydonida	Gamma maydonisiz
350	3	2	$50 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$	10	5

To‘lqin o‘tkazgich qatlamini shakllantirish jarayonini tezlashtirish va to‘lqin o‘tkazgich modlari sonini ko‘paytirish uchun shishani termik ishlov berish 350 °C da <sup>60</sup>Co gamma maydonida amalga oshirildi (termoradiatsiyaviy ishlov berish). Tajriba natijalari 3-jadvalda ko‘rsatilgan, shundan ma‘lum bo‘ladiki, gamma maydoni to‘lqin o‘tkazgich modlari sonini ko‘paytirishga va  $\Delta n = n_m - n_s$  sindirish ko‘rsatkichi oshirishiga imkon beradi ( $n_s$  – taglikning sindirish ko‘rsatkichi).

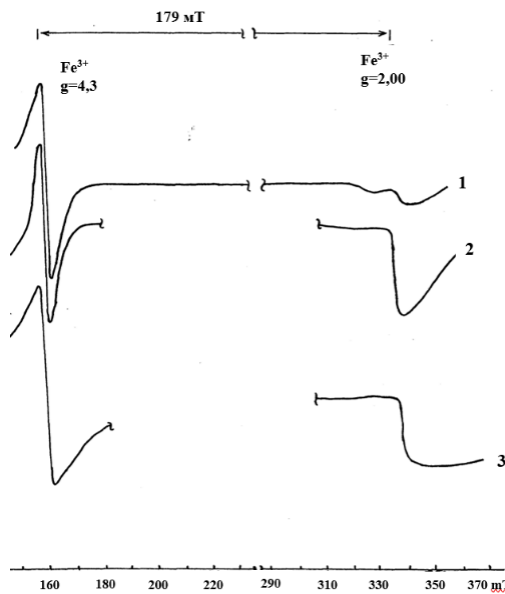
Biz birinchi bo‘lib  $\gamma$ -nurlanish ta‘sirida ishqoriy kationlarning o‘zaro diffuziya koeffitsiyentlarining oshishini aniqladik. Silikat shishalarida to‘lqin o‘tkazgich qatlamlarining ion almashinish tezligini oshirish uchun radiatsiya bilan stimulyatsiya qilingan diffuziyadan foydalanish imkoniyati tajribada ko‘rsatildi, ularning xususiyatlarining o‘zgaruvchanlik doirasini kengaytiradi.

Ma‘lumki, shishalardagi Fe<sup>3+</sup> ionlari tetraedr hamda oktaedr koordinatsiyalarda bo‘lishi mumkin. Bunda odatda tetraedr koordinatsiyada joylashgan ionlar EPR spektrlarida g faktor 4,3 ga, oktaedr koordinatsiyadagi ionlar esa g = 2,00 ga teng signal beradi. 2-rasmda dastlabki natriyli (1-egri chiziq) va kaliyli (2-egri chiziq) silikat shishalarning EPR spektrlarining umumiy ko‘rinishi ko‘rsatilgan. Rasmdan

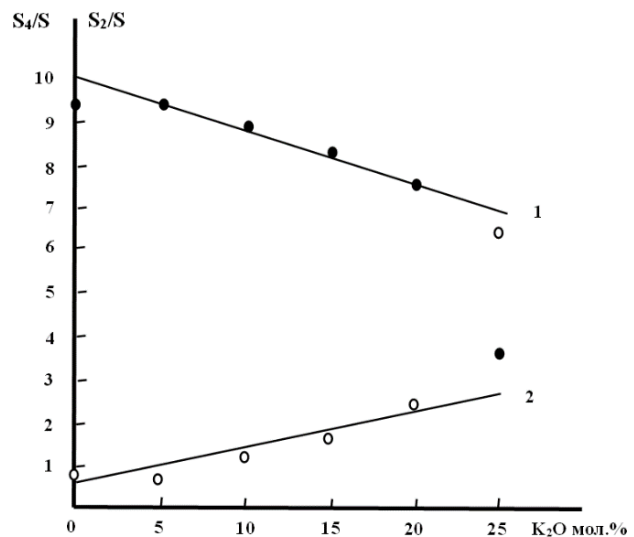


ko‘rinib turibdiki, bu shishalarda  $\text{Fe}^{3+}$  tetraedr va oktaedr koordinatsiya holatida bo‘ladi.

3-rasmda o‘rganilayotgan qator ion almashingan shishalar nisbiy yuzalarining  $\text{K}_2\text{O}$  tarkibiga bog‘liqligi ko‘rsatilgan bo‘lib,  $\text{Fe}^{3+}$  ionlarining tetraedr (1-egri chiziq) va oktaedr (2-egri chiziq) koordinatsiyasidagi holatining o‘zgarishini tavsiflaydi, unda shishalar tarkibidagi  $\text{K}^+$  ning ortishi bilan  $\text{Fe}^{3+}$  ionlari ulushining oktaedr koordinatsiyada ortishi va  $\text{Fe}^{3+}$  ulushining tetraedr koordinatsiyada kamayishi kuzatilgan.



**2-rasm. Natriylishisha №1 (spektr 1), kaliylishisha №6 (spektr 3) va  $\text{KNO}_3$  tuz eritmasida ion almashinuvi bilan ishlov berilgan №1 natriylishishadagi  $\text{Fe}^{3+}$  ning EPR spektrlari (spektr 2)**

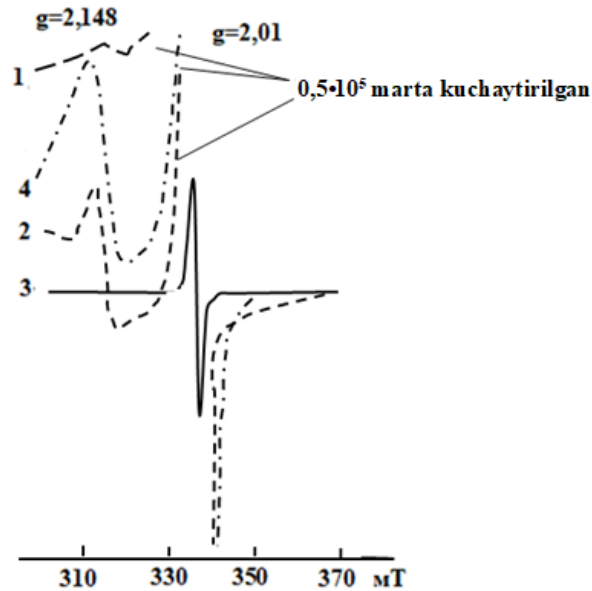


**3-rasm.  $\text{Fe}^{3+}$  EPR signallarida tetraedr (1) va oktaedr (2) koordinatsiyadagi nisbiy intensivliklarining o‘rganilayotgan qator shishalar tarkibidagi  $\text{K}_2\text{O}$  ga bog‘liqligi**

3-rasmdan ko‘rinib turibdiki, tarkibida 25 mol%  $\text{K}_2\text{O}$  bo‘lgan shishalarda nisbiy yuzalar qiymatlari bog‘liqligining umumiy borishidan chetlanish kuzatiladi, bu shisha tarkibidagi temirning yuqori miqdori bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin.

Spektrlar tahlili (4-rasm)  $g = 2.01$  signali topilgan yangi signalning anizotrop qismiga tepalik nuqtasi  $g = 2,148$  atrofida bo‘lishini va nurlanish ta’siri ostida  $\text{Fe}^{3+}$  ionlari  $g = 2.0$  bo‘lgan signali o‘zgaruvchanligini ko‘rsatadi. Tetraedr koordinatsiyasida  $\text{Fe}^{3+}$  ionlariga xos bo‘lgan  $g = 4,3$  signalning intensivligi  $10^6$  R dozadan keyin temir ionlari kam bo‘lgan shishalarda 10 marta, temir ionlari ko‘proq bo‘lgan shishalarda esa bu signal intensivligi biroz pasayadi.  $\text{Fe}^{3+}$  ion signallarining radiatsiya bilan stimulyatsiya qilingan o‘zgarishlar tabiati o‘rganilayotgan barcha shishalarda bir xil, ammo nurlanish ta’sirida ion almashinadigan kaliyli shishalarda bu o‘zgarishlar yanada yaqqolroq namoyon bo‘ladi. Olingan natijalar shuni ko‘rsatadiki,  $\gamma$ -kvantlar bilan nurlanish paytida  $\text{Fe}^{3+}$  ionlarining tiklanishi sodir bo‘ladi.

Tadqiqotlar natijalari shuni ko'rsatadiki, silikat shishalarida ion almashinuvi jarayonlarida, bir tomondan, uch valentli temir ionlarining konfiguratsiya holati o'zgaradi, boshqa tomondan, bo'g'lanmagan kislorod atomlari markazlari ko'payadi, past haroratli ion almashinuvi jarayonida shisha panjarasida kuchli strukturaviy o'zgarishlarning o'tishini ko'rsatadi. Ion almashinuvi usuli yordamida gradient va integral optikaning fotosezuvchan elementlarini yaratishda ushbu hodisani hisobga olish kerak.

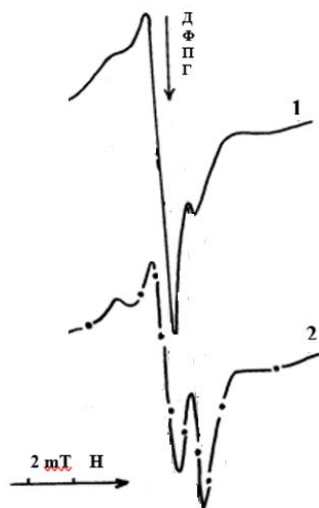


1-natriy-silikat shisha №1; 2-3-kaliy-silikat shisha №6, signallar mos ravishda  $10^3$  va  $0,5 \cdot 10^5$  marta kuchaytirilgan holda qayd etilgan; 4-natriyli shisha №1,  $\text{KNO}_3$  da ion almashinuvi bilan ishlov berilgan

#### 4-rasm. Temir miqdori bir xil ( $1,2 \cdot 10^{-2}$ m.%) bo'lgan $\gamma$ -nurlangan (doza $10^6$ ) silikat shishalarining EPR spektrlarining umumiy ko'rinishi

5-rasmda  $5\text{Na}_2\text{O}-20\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  va  $20\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O} - 25\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  tarkibli ishqoriy-germanat shishalarining tipik EPR spektrlari ko'rsatilgan. Spektrlar murakkab bo'lib, bu yerda g-faktor qiymatlari 2,003; 2,010 va 2,027 ( $\Delta H=38 \text{ O}$ ); 2,001 va 1,998 ( $\Delta H=4 \text{ O}$ ) 1,994; 1,990 bo'lgan bir nechta radiatsiyaviy paramagnit markazlarining spektrlari bir-birlarining ustiga tushadi.  $g_{\perp}=2,001$  va  $g_{\parallel}=1,998$  signallari barcha o'rganilgan shisha tarkiblarida topilandi, ular adabiyotda  $E'_{\text{Ge}}$ -markazlariga, ya'ni uchkoordinatsiyalangan Ge atomlarida qamralgan elektronlar bilan izohlanadi. Ushbu signalning namoyon bo'lishii shishalari tarkibidagi  $\text{K}_2\text{O}$  va  $\text{Na}_2\text{O}$  oksidlarining nisbatiga bog'liq bo'ladi.

Tarkibida galliy oksidi  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  doimiy bo'lgan shishalarda  $E'_{\text{Ge}}$ -markazlaridan tashqari, germaniy atomida joylashgan ko'prik bo'lmagan kislorod anomlari Ge –  $\dot{\text{O}}$  va peroksid radikallari Ge–O– $\dot{\text{O}}$  bilan bogliq 2,003, 2,010; 2,027 qiymatli paramagnit signallari ham aniqlanadi: peroksid radikallari oktaedr koordinatsiyada joylashgandir.



**5-rasm. Nurlantirilgan  $5\text{Na}_2\text{O}-20\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  (1) va  $20\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  (2) doimiy tarkibli alyuminiy va galliyli germanat shishalarining EPR spektrlari**

Biz olib brogan eksperimental tadqiqotlar natijalari shuni ko'rsatdiki, ishqoriy-silikat shishalari tarkibida  $\text{K}_2\text{O}$  oksidi konsentratsiyasining oshishi germanat shisha setkasining tarkibiy o'zgarishiga olibkeladi, buning natijasida oktaedrda joylashgan peroksidradikallarining EPR signalining amplitudasi ortadi va tetraeda joylashgan  $\text{E}'_{\text{Ge}}$ -markazlarining signali kamayadi (4-jadval).

#### 4-jadval

**Germaniyaning koordinatsiyasidagi o'zgarishlarning  $400^\circ\text{C}$  haroratda ion almashinuvi jarayoniga bog'liqligi**

Signal amplitudasi J, nis. bir.	Ishlov berish vaqti t, s.			
	0	24	48	72
Oktaedrik koordinatsiya	6,5	5,2	5,1	5
Tetraedrik koordinatsiya	10,5	14	15	16

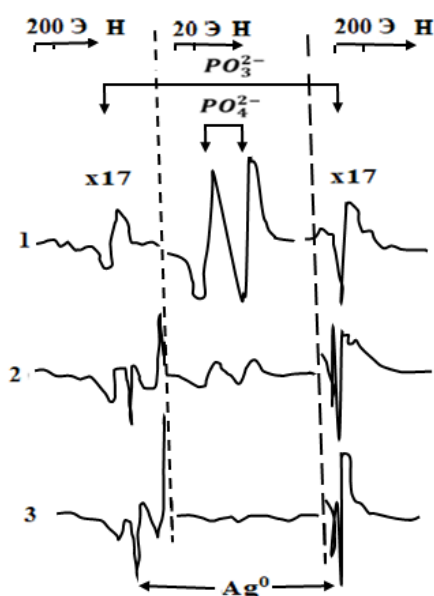
Shunday qilib, EPR spektroskopiyasidan foydalanib, an'anaviy yuqori haroratli sintez natijasida va past haroratli ion almashinuvida olingan bir qator natriy-kaliy silikat shishalarda  $\text{K}_2\text{O}$  konsentratsiyasining oshishi bilan oktaedr koordinatsiyada  $\text{Fe}^{3+}$  miqdori ortadi. Aralastirilgan natriy-kaliyli shishalarda  $\text{Fe}^{3+}$  komplekslarining simmetriyasi bir turili ishqoriy oksidli shishalarga qaraganda pastroqdir.  $\text{Fe}^{3+}$  ionlarining EPR spektrlarini o'rganish ion almashinuvi jarayonida strukturani qayta tashkil etish jarayonlarining sodir bo'lishini baholashga imkon beradi.

To'rtinchi bobda "**Fosfat shishalarda ion almashinuv jarayonlari**" yuqori haroratli sintez natijasida olingan kumush qo'shimchalari bo'lgan an'anaviy fosfat shishalardagiga o'xshash ion almashinish usulida olingan fosfat shishalarida RPM hosil bo'lish ehtimolining eksperimental natijalari taqdim etilgan. Biroq bizning tadqiqotimizdan oldin, ionlari almashinadigan fosfat shishalarida radiatsiya

markazlarini, shu jumladan, kumushni o'z ichiga olgan markazlarni tizimli o'rganish amalga oshirilmagan.

Legirlanmagan namunalarning EPR spektrlarida  $PO_4^{2-}$  va  $PO_3^{2-}$  markazlari signallari aniqlandi (6-rasm, 1-egri chiziq). Shisha kumush bilan legirlanganda, yutilish spektrlarida bo'lgani kabi,  $PO_4^{2-}$  va  $PO_3^{2-}$  markazlari signal intensivligi faollashtiruvchi konsentratsiyasining oshishi bilan kamayadi. Bu spektrda  $Ag^0$  markazlari signali kuzatiladi, uning intensivligi kumush konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi (6-rasm, 2 va 3-egri chiziqlar).

Bu fakt shuni ko'rsatadiki,  $Ag^+$  kirishmalari fosfat shishalarga kirganda,  $PO_4^{2-}$  va  $PO_3^{2-}$  markazlari bilan o'zaro ta'sirlashganda, ularga oz'larining kovaklarini beradi va  $Ag^0$  markazlarini hosil qiladi, EPR signallari  $PO_4^{2-}$  va  $PO_3^{2-}$  markazlari va yutilish signallarining intensivligi kamayadi hamda maksimumi 420 nm da yutilish chiziqlari paydo bo'ladi.



1-faollashtirilmagan; 2-an'anaviy yuqori haroratli sintezda kumush bilan faollashtirilgan; 3-PHIA usuli bilan faollashtirilgan

**6-rasm.  $T = 80\text{ K}$  da  $2 \cdot 10^5\text{ R}$  dozada nurlangan va  $300\text{ K}$  da qayd etilgan fosfat shishalarining EPR spektrlari**

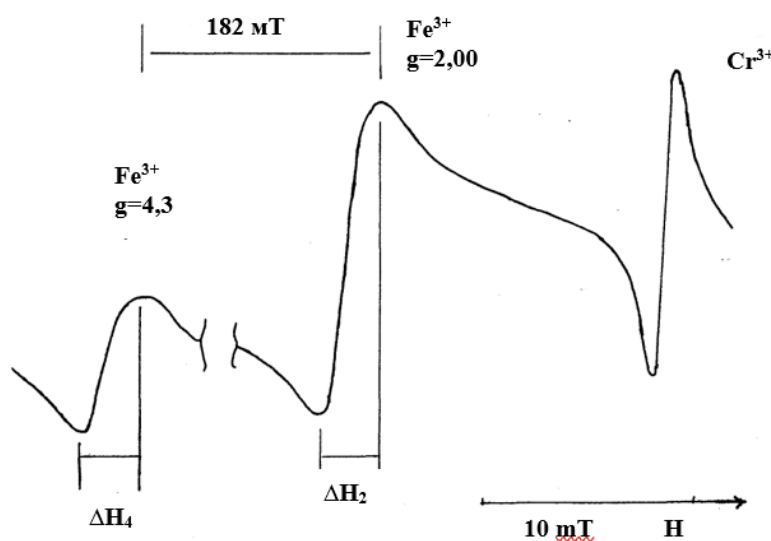
Shishalarni issiqlik bilan ishlov berish jarayonida tadqiqotchilar energiyaning  $Ag^+-Ag^0$  lyuminessent markazlaridan kumush nanozarrachalarga o'tkazilishini aniqladilar, bu ilgari kuzatilgan uyg'otish va lyuminessent chiziqlari intensivligining yomonlashishi bilan birga, shuningdek, nanozarrachalarning sirt plazma rezonansi (SPR)ga mos keladigan to'liq uzunliklarida lyuminessent uyg'otish chizig'ining paydo bo'lishi 420 nm da uyg'otilganda olingan o'rganilayotgan shishaning lyuminessensiya spektrlari, 530 nm da lyuminessensiya polasasi mavjudligini ko'rsatdi. Shunday qilib, energiya uzatish jarayonining diagrammasini quyidagicha ifodalash mumkin: nanozarrachalar  $Ag \rightarrow Ag^+-Ag^0 \rightarrow Ag^+-Ag^+$ .

Fosfat shishasi asosida uzoq muddatli ta'sirga ega shishasimon granulalangan o'g'it ishlab chiqilgan. O'g'it fosfat shishasi asosida uzoq muddatli ta'sirga ega bo'lgan shishasimon granulalangan o'g'it bo'lib, tarkibiga mol%da: fosfor

beshoksidi 20-80; kaltsiy oksidi 10-27; kaliy oksidi 7,5-31,5; alyuminiy oksidi 1-15; bor oksidi 0,50-5; sink oksidi 0,40-5; mis oksidi 0,30-5; kobalt oksidi 0,30-3 miqdorda kiritilgan.

“Ftorotsirkonat shishalar xususiyatlarini tekshirish” deb ataluvchi beshinchi bobda ishqoriy va ishqoriy bo‘lmagan ftorsirkonatli shishalardagi temir ionlarining holatini o‘rganish natijasida temir konsentratsiyasining keng o‘zgaruvchanligi ko‘rsatilgan. 1 mol % dan ortiq temir konsentratsiyasida temir ionlari samarali klasterlar hosil qiladi.  $Fe^{3+}$  ning EPR ma'lumotlariga ko‘ra, bu shishalardagi temirning asosiy qismi ikki valentli holatdadir.

EPR spektrlari 3 sm oraliqda JES – 3BS – X (JEOL) radiospektrometrida 300 va 77 K haroratda qayd etilgan.  $Fe^{3+}$  EPR liniyalarining nisbiy intensivligini baholashda kalibrlash uchun  $Al_2O_3: Cr$  rubin kristalli namunasi ishlatilgan.  $Fe^{3+}$  ko‘rib chiqilayotgan shishalarning oddiy EPR spektrlari 7-rasmda keltirilgan.



**7-rasm. Ftorotsirkonatli shishalardagi  $Fe^{3+}$  ning oddiy EPR spektri (ikkita signal:  $g=2,00$ ,  $g=4,27$  bilan) va uning ustiga  $Al_2O_3$  tarkibidagi  $Cr^{3+}$  etalon reper signali qo‘yilgan bo‘lib, u turli miqdordagi temir tarkibli spektrlarni kalibrlash uchun ishlatildi**

EPR va spektroskopik ma‘lumotlarni taqqoslash asosida,  $g = 4,27$  bo‘lgan EPR signali rombik tarzda buzilgan oktaedr tugunlar bilan bog‘liq degan xulosaga keldik va bu ftorsirkonat shishalarga xos bo‘lgan oktaedrik koordinatsiya bo‘lib, unda temir maxsus kiritilgan qo‘shimcha sifatida emas, balki shixtada aralashma sifatida mavjud bo‘lgan.

Biz ishqorsiz va ishqorli bo‘lgan va 1 dan 4 mol % gacha temir bo‘lgan shishalardagi ushbu ionlarning valent-koordinatsion holati haqida qo‘shimcha ma‘lumot olish uchun temir miqdori yuqori bo‘lgan shishalarda  $Fe^{3+}$  ionlarini EPR spektroskopik usulda o‘rganishni davom ettirdik. Temir miqdori 1 mol % bo‘lgan ikkita namunaning spektrlari 4,2 K da o‘lchandi. Ularda 77 va 300 K da yuqori haroratda o‘lchanganlarga nisbatan sifat o‘zgarishlari aniqlanmadi. Intensivlikni o‘lchash vaqtida signallarning amplitudalari va ularning hosilalarining cho‘qqilari

orasidagi kengliklari qayd etilgan. Signal yuzasi, paramagnit temir ionlari soniga mutanosib,  $S \sim J(\Delta H)^2$  taxminiy formulasi yordamida aniqlandi; bu yerda  $J$  – hosilaning nisbiy birlikdagi amplitudasi,  $\Delta H$  – bir xil ko‘rsatkichdagi maydon hosilasining cho‘qqilari oralig‘idagi masofa.

### 5-jadval

**Mos ravishda  $g=4.27$  va  $g=2.0$  signalli  $Fe^{3+}$  ionlarining EPR signallarining mT dagi  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_2$  chiziqlari kengligi va ikki xil haroratda gamma-nurlantirilgan tarkibida temir bo‘lgan shishalar uchun  $S_{4i}/S_{4a}$ ,  $S_{2i}/S_{2a}$ ,  $S_i/S_a$  ning berilgan qiymatlari**

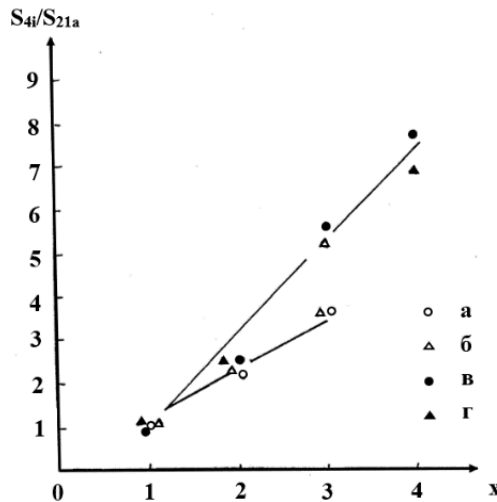
Harorat 77 K						Harorat 300 K				
x	$\Delta H_4$	$\Delta H_2$	$S_{4i}/S_{4a}$	$S_{2i}/S_{2a}$	$S_i/S_a$	$\Delta H_4$	$\Delta H_2$	$S_{4i}/S_{4a}$	$S_{2i}/S_{2a}$	$S_i/S_a$
a)	57 ZrF <sub>4</sub> · 34 BaF <sub>2</sub> · 5 LaF <sub>3</sub> · (4-x) 3 AlF <sub>3</sub> · xFeF <sub>3</sub>									
1	16,2	17,8	1	1	1	17,3	21,5	1	1	1
2	17,7	22,9	1,8	2,6	2,2	19,4	25,9	1,7	2,4	2,2
3	18,6	27,0	1,9	3,6	2,9	19,5	29,4	1,8	3,5	3
б)	57 ZrF <sub>4</sub> · 34 BaF <sub>2</sub> · (5-x) LaF <sub>3</sub> · 4 AlF <sub>3</sub> · xFeF <sub>3</sub>									
1	15,8	18,9	1	1,1	1,1	17,3	21,5	1	1	1
2	17,4	23,4	1,4	2,2	1,9	19,4	25,9	1,7	2,4	2,2
3	17,3	25,2	1,8	3,6	2,8	19,5	29,4	1,8	3,5	3,1
В)	57 ZrF <sub>4</sub> · 24 BaF <sub>2</sub> · 10 CsF · 5 LaF <sub>3</sub> · (4-x) 3 AlF <sub>3</sub> · xFeF <sub>3</sub>									
1	17,1	17,8	0,9	1,0	1,0	18,2	19,5	0,9	0,9	0,9
2	18,0	22,9	1,3	2,3	1,9	20,2	23,5	1,4	2,2	2,0
3	20,1	27,4	2	5,9	4,2	19,7	29,9	1,6	5,3	4,3
4	20,0	29,8	2,1	7,8	5,3	22,3	32,9	2,1	7,6	6
г)	57 ZrF <sub>4</sub> · 24 BaF <sub>2</sub> · 10 CsF · (5-x) LaF <sub>3</sub> · 4 AlF <sub>3</sub> · xFeF <sub>3</sub>									
1	17,2	17,0	1	1,1	1,1	17,5	18,6	1	1	1
2	18,3	21,9	1,4	2,7	2,2	18,7	23,1	1,3	2,2	2,0
3	19,1	26,9	1,5	5	3,5	18,9	29,4	1,4	5,3	4,2
4	20,1	28,1	1,7	7,2	4,8	20,3	30,4	1,7	6,6	5,3
5	20,0	30,9	2	10,2	6,7	19,9	30,5	1,7	8,1	6,4

$g = 2,0$  ( $S_{2i}$  qiymati, bu yerda  $i$ –shishadagi temir ftoridi miqdori) va  $g = 4,3$  ( $S_{4i}$  qiymati) bo‘lgan signallarning hisoblangan yuzalariga asoslanib, olingan ma’lumotlar signal intensivligidagi o‘zgarishlarni solishtirish uchun ishlatiladi. 5-jadvalda 1 mol % temir ftoridi shishaning mos keladigan signallari maydoniga nisbatan normallashtirilgan ma’lumotlar ko‘rsatilgan.

Shunday qilib,  $S_{4i}/S_{4a}$ ,  $S_{2i}/S_{2a}$  va  $S_i/S_a$  ning olingan qiymatlari temir miqdorining oshishiga qarab ikkita signal va umumiy signal sohalaridagi o‘zgarishlarni tavsiflaydi. Xuddi shu tarkibdagi shishalar uchun turli haroratlarda olingan normallashtirilgan yuzalarning qiymatlarini taqqoslashdan ko‘rinib turibdiki, uch valentli Fe tarkibini baholashda o‘rtacha nisbiy xatolik 8 % ni tashkil qiladi.

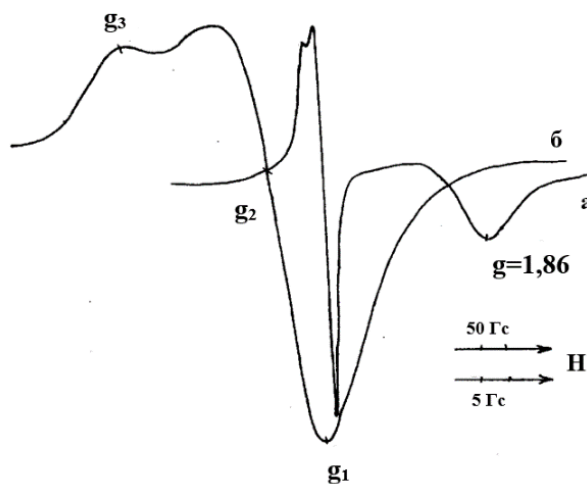
5-jadvalda keltirilgan natijalar shuni ko‘rsatadiki, 3 mol% temir ftoriddan boshlab, sezilyli va sezisiz shishalar uchun temir ftoridi konsentratsiyasiga

yuzalarning o'zgarishiga bog'liqligida farqlar aniqlanadi. 8-rasmdan ko'rinib turibdiki,  $g = 2.00$  bo'lgan signal uchun turli xil haroratlarda o'lchashlar bo'yicha o'rtacha hisoblangan bunday bog'liqliklar sezilyli shishalar uchun kuchliroq ortadi. Shuni ta'kidlashkerakki, temir valentlikholatlarining nisbatio'zgarimagan taqdirda,  $Fe^{3+}$  EPR spektri yuzasining oshishi temir konsentratsiyasi bilan bir xil tarzda sodir bo'ladi.

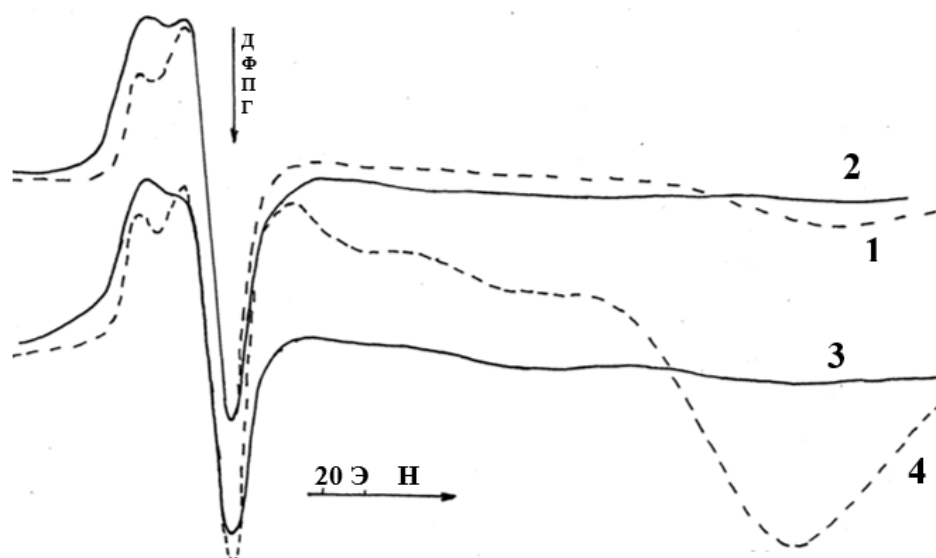


**8-rasm.  $g = 2,00$  bo'lgan EPR signali uchun ikki haroratda o'rtacha hisoblangan  $S_{2i}/S_{2a}$  ning berilgan qiymatlarining temir ftoridi miqdoriga bog'liqligi**

Ftorsirkonat shishalarining RPM spektrlarida kislorod signali bilan birga intensivlik bo'yicha taqqoslanadigan  $g = 1,86$  signal kuzatiladi (9-rasm). Shisha tarkibi sirkoniy 91 izotopining yadrolari bilan 81% boyitilganda,  $g = 1,86$  signal zaiflashadi, kislorod signali esa kengayadi. Shishani izotop boyitishda  $g = 1,86$  bo'lgan signal shunchalik kengayadiki, u nafaqat 300 K, balki 77 K da ham qayd etilishi mumkin bo'lmay qoladi (10-rasmga qarang).



**9-rasm. 300 K da  $10^7 R$  dozada nurlangan ftorkarbonatli shishaning ikkita razvertkada qayd etilgan EPR spektrlari: a –katta o'lchamda, b – kichik o'lchamda**

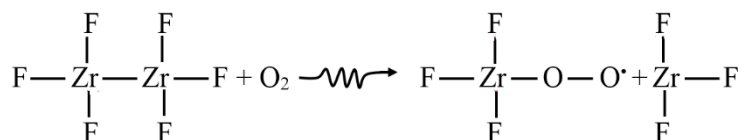


1 va 4 - tarkibida tabiiy Zr izotoplari bo'lgan shixtadan tayyorlangan shishalar; 2 va 3 -  $^{91}\text{Zr}$  magnit izotopi (yadroviy spini  $J=5/2$ ) bilan taxminan 81 % boyitilgan shixtadan tayyorlangan shishalar

**10-rasm. 77 K da  $10^8$  R dozali gamma nurlari bilan nurlantirilgan  $57\text{ZrF}_4 \cdot 34 \text{BaF}_2 \cdot 5\text{LaF}_3 \cdot 4\text{AlF}_3$  tarkibli (mol.%) ftorsirkonat shishalarning X diapazondagi EPR spektrlari**

Ushbu qayd etilgan natijalar sirkoniy va  $d$  orbitaldagi radiatsiya ta'sirida kimyoviy bog'lanishning uzilishi natijasida juftlashtirilmagan spin paydo bo'ladi degan taxminga mos keladi, RPM ning tartibsiz orientatsiyasi tufayli magnit yadro bilan o'ta nozik ta'sirlarishgan izotropi bilan  $\text{Zr}^{3+}$  ning EPR chizig'i shunchalik kengayadiki, u kuzatilmas holga keladi. Xuddi shunday holat tarkibida qalay bo'lgan shishalarda qalay -119 izotopining magnit yadrosi bilan boyitilgan shishalarda ham kuzatiladi, bu shishalarda qayd etilgan qalay ning RPM signallari kuzatilmaydigan bo'lib qoladi. Bu xulosa sirkoniy signali intensivligining spektrlarini qayd qilishda namunalar haroratiga bog'liqligibilan tasdiqlanadi, bu harorat pasayishi bilan ortib boradi.

Ftorsirkonat shishalarda RPM larning hosil bo'lishining ehtimoliy mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



77 K da nurlantirilgan  $\text{BaF}_2$  polikristalining EPR spektrida kvazimolekula bo'lgan  $V_k$  markazlarining yaxshi ma'lum bo'lgan signali qayd etilganligini ko'rish oson. Agar ftorsirkonat shisha sispektrida ikkita ekstremal komponentning markazida bitta chiziq kuzatiladigan bo'lsa, unda bu uchlik, albatta, juftlashtirilmagan spinning ftorning ikkita ekvivalent yadro spinlari bilan o'ta nozik o'zaro ta'siri bilan bog'liq bo'lishi mumkin ( $I(^{19}\text{F})=1/2$ , tarqalishi 100%).



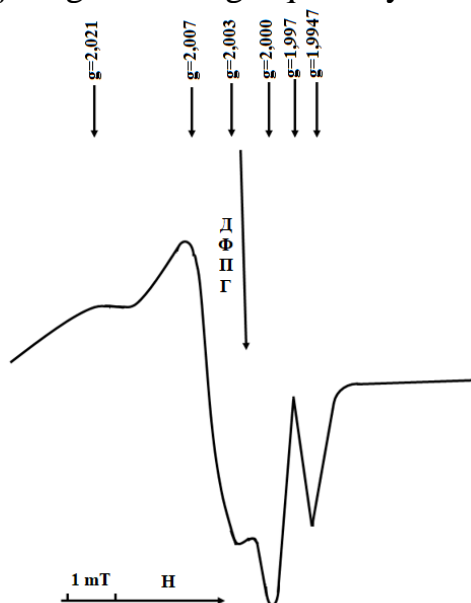
Shunday qilib, fluorid kristallari, polikristallar va fluorosirkonat shishalarining EPR spektroskopik parametrlarini taqqoslash fluorosirkonat shishalarida, shuningdek, fluorid kristallarida  $F_2^-$  va  $F^0$  radikallarni keltirib chiqaradigan markazlar induksiya qilinishini ko'rsatadi.

**“Kolloid silikat eritmalaridan sintez qilingan gel va shishalarning xususiyatlarini tadqiq qilish”** deb ataladigan oltinchi bobda kremniy eritmalarida asosida zol-gel usulida monolit shishasimon materiallarining shakllanishini o'rganish natijalari keltirilgan. Agar strukturaning shakllanishi butun sochuvchi tizim hajmi bo'yicha tarqalsa, unda tizim o'ziga xos holatga o'tadi. Bu holda tizim bir tekis yuqori qovushqoqlikka ega bo'ladi va bir vaqtning o'zida ham qattiq jism, ham suyuqlik xususiyatlarini namoyon qiladi.

EPR signallari olish uchun namunalar 900 °C ga qizdirildi va 3000 R/sek quvvatga ega gamma nurlari maydonida  $10^8$  R dozada nurlantirildi.

Ko'rinib turibdiki, kvarts shishalar nurlantirilgandan so'ng EPR spektrlarida  $g_{max}=1,997$  ( $\Delta H=3$  Э) va  $g=1,9947$  ( $\Delta H=4$  Э) bolgan RPM kuzatiladi (11-rasm). Bundan tashqari,  $\equiv Si - \dot{O}$  bog'lanmagan kislorod va  $\equiv Si - O - \dot{O}$  peroksidradikali markazlari tufayli  $g_{cp}=2,01$  ( $g_1=2,003$ ;  $g_2=2,007$ ;  $g_3=2,021$ ) RPM lar ham kuzatiladi. Natijalarni taqqoslash shuni ko'rsatadiki, bog'lanmagan kislorod va peroksidradikali markazlarining g-faktorlari qiymatlarida kichik farqlar bor. Bu strukturaviy xususiyatlardagi farqqa bog'liq bo'lishi mumkin.

Biroq bu signallarga qo'shimcha ravishda,  $g=1,9947$  bo'lgan RPM signali kuzatiladi. Bu g-faktor qiymatiga ega bo'lgan signal nurlangan shishasimon  $GeO_2$  va germaniy qo'shilgan kvarts shishalarda kuzatiladi. Aytishimiz mumkinki, biz o'rgangan shishalarda bu boshlang'ich materiallarda germaniyni nazorat qilib bo'lmaydigan kirishmalari mavjudligi bilan bog'liq. Shunga asoslanib, biz o'rgangan shishalar bir xil boshlang'ich materiallarda nazorat qilib bo'lmaydigan germaniy kirishmalari mavjudligi bilan bog'liq deb aytishimiz mumkin.



**11-rasm. Gellarni sintezlash orqali olinib  $10^7$  R doza bilan  $\gamma$  –nurlantirilgan kvarts shishasining EPR spektrlari**

6-jadvalda gamma maydonida issiqlik bilan ishlov berishning EPR spektrlariga ta'siri to'g'risidagi ma'lumotlar ko'rsatilgan, undan signallarning intensivligi gamma maydonidan tashqarida issiqlik bilan ishlov berilgan shishalarga qaraganda 2-2,5 baravar kam ekanligini ko'rsatadi. Olingan natijalarni tahlil qilish bizga noorganik zol-gel sintezi natijasida olingan kvarts shishalari tarkibida gamma-nurlanish ta'sirida strukturaviy nuqsonlar soni kamayadi degan xulosaga kelishimizga imkon beradi, ya'ni zol-gel usulida sintez qilingan kvarts shishalari an'anaviy yuqori haroratli sintez bilan olingan kvarts shishalariga nisbatan ancha nuqsonsizdir.

## 6-jadval

### Gamma maydonida issiqlik bilan ishlov berishning EPR spektrlariga ta'siri

№	m (mg)	A (mm)	$K_{kuchay}$	J	$J_n/J_1$
$\gamma$ -maydonda	250	40	0,125	5	1
maydonsiz	250	90	0,125	11,25	2,25

Shunday qilib, olingan natijalarga asoslanib, biz tabiiy ametistning analogini zol-gel usuli bilan sintez qilingan shishadan olishni taklif qildik. Biz taklif qilayotgan usul shishasimon optic zargarlik buyumlarini ishlab chiqarish usullariga tegishlidir.

Bunday simulyatsiya qilingan ametistlarni ishlab chiqarishda ionlashtiruvchi nurlanish ametist rangini keltirib chiqarish uchun ishlatiladi.

Shuni ta'kidlash kerakki, sun'iy va tabiiy ametistlarning yutilish spektrlari o'xshash, yutilish spektrlarida maksimumlari 270, 360, 540 va 950 nm da bo'lgan polosalar kuzatiladi, bu tabiiy kristal kvarts va  $SiO_2$  asosida sun'iy kvarts shishasining elektron tuzilish ibidan bog'liq bo'lib, ularning spektroskopik parametrlari yaqindir.

Biz ishlab chiqqan sun'iy ametist simulyatorining tarkibi 7-jadvalda keltirilgan.

## 7-jadval

### Ishlab chiqilgan sun'iy ametist simulyatorining tarkibi

$SiO_2$ , %	$Al_2O_3$ , %	$Na_2O$ , %	$K_2O$ , %	$Fe_2O_3$ , %	$Li_2O$ , %
96,95-99,775	0,1-0,5	0,01-1	0,01-1	0,005-0,05	0,1-0,5

## XULOSA

“Shishalarda ion almashinish hodisalari” mavzusidagi fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi doirasida bajarilgan tadqiqotlar asosida quyidagilarni xulosa qilish mumkin:

1. K-8 silikat shishalarida birinchi marta ishqor kationlarining  $\gamma$ -nurlanish maydoni ta‘sirida radiatsiya bilan tezlashtirilgan diffuziya hodisasi topildi va tajribalarda radiatsiya bilan stimullashadigan diffuziyadan foydalanib shishalarda ion almashinish bilan to‘lqin uzatuvchi qatlam hosil bo‘lish tezligini oshirish imkoniyati mavjud ekanligi ko‘rsatildi.

2. Silikat shisha asosida gamma nurlari maydonida past haroratda ishqoriy tuz eritmasida shishaga termik ishlov berish yo‘li bilan to‘lqin tashuvchi qatlam olishning yangi usuli ishlab chiqildi, bunda radiatsiya bilan stimullashgan diffuziya hisobiga to‘lqin uzatuvchi qatlamning sindirish ko‘rsatkichi, to‘lqin tashuvchi modalar soni va to‘lqin uzatuvchi qatlamning chuqurligi ortadi.

3. EPR-spektroskopiyasi metodi bilan qo‘shma kaliy-natriy-silikat shishalarida, ular an’anaviy yuqori haroratli sintez yo‘li bilan, yoki past haroratli ion almashinish usuli bilan olinishidan qat’i nazar, shishada  $K_2O$  kaliy oksidining miqdori ortishi bilan oktaedrik koordinatsiyada joylashgan  $Fe^{3+}$  ionlarining ulushi oshib borishi aniqlandi.

4. Ion almashinish jarayonida ishqoriy germanat shishalari tarkibida  $K^+$  kationlari konsentratsiyasining oshishi germanat shishalari to‘rining strukturaviy o‘zgarishiga olib keladi, natijada oktaedrda joylashgan germaniy atrofidagi peroksid radikallari soni ko‘payadi, tetraedr bilan o‘ralgan germaniyda joylashgan  $E'_{Ge}$ -markazlari soni esa kamayadi.

5. Fosfat shishalarida kumush miqdori past bo‘lgan eritmada boradigan ion almashinuv jarayonida ham xuddi yuqori haroratlarda sintez qilingan shishalarda kuzatiladiganiday  $PO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ag^0$ ,  $Ag^{2+}$  radiatsiyaviy paramagnet markazlari (RPM) hosil bo‘lishi ko‘rsatildi.

6. Tarkibiga shisha hosil qiluvchi sifatida fosfor besh oksidi hamda kaliy, kaltsiy va alyuminiy kiritilgan fosfat shishasi asosida uzoq muddatli ta‘sirga ega bo‘lgan shishasimon o‘g‘it ishlab chiqildi, u boshqa o‘g‘itlardan ta‘sir qilish muddatini uzaytirish maqsadida tarkibiga qo‘shimcha bor, mis, kobalt va rux oksidlari kiritilganligi bilan farq qiladi.

7. Birinchi marta EPR- usuli bilan ftorsirkonat shishalarida kislorod, sirkoniy va ftor bilan bog‘liq radiatsiyaviy paramagnet markazlar aniqlandi hamda peroksid radikalining radiatsiyaviy paramagnet markazlarining signallari kislorodli kirindilar bilan bog‘liqligi ko‘rsatildi.

8. Ftorsirkonat shishalarda seziiy ionlarining mavjudligi temir ionlarining bir tekis taqsimlanishiga va ularning uch valentli holatga o‘tishiga olib kelishi, ayni paytda ftorsirkonat shishalarida temir ionlari kompleksi oksid shishalardagiga qaraganda yuqoriroq simmetriyaga ega bo‘lisi aniqlandi.

9. Zol-gel uslubi bilan olingan kvarts shishalarida kuzatiladigan xususiy paramagnet markazlarning parametrlari yuqori haroratda sintez qilingan kvarts

shishalarida kuzatiladigan shularga o'xshash markazlarning parametrlariga yaqin ekanligi dalillandi.

10. Shisha sintez qilish asosida yuqori ishlab chiqarish samaradorligiga ega, mahsulot arzonligini, iqtisodiy tejamkorlikni ta'minlovchi ametistning sun'iy immitatorini olishning yangi usuli ishlab chiqildi.

11. Qurish jarayonini nazorat qilish maqsadida gel hosil bo'lish paytida dastlabki aralashma eritmasiga formamid va ammiakli suvni kiritish bilan tijoratda mavjud bo'lgan K-1 tipidagi silikat zolining 25%li ishqoriy eritmasidan monolit optik materiallar sintez qilish uchun sol-gel usuli ishlab chiqildi; bunda olingan gel 20-60 °C haroratda konvektiv quritildi, katta o'lchamli monolit kserogellar olish uchun yakuniy bosqichda monolit namunani g'ovak SiO<sub>2</sub> poroshogida quritish uslubidan foydalanildi.

12. Yuqoridagi usul bilan sintez qilingan monolit kserogellarni (silikadellarni) ~1000 °C gacha qizdirish orqali nuqsonsiz, bir jinsli (umumiy g'ovakligi 60% gacha bo'lgan) kvarts shishalari hamda namlikligi past va o'rtacha diametri ~70 Å bo'lgan g'ovak silikagellar olish mumkinligi ko'rsatildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM/Т.33.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ  
ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ**

---

**ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ЭШБЕКОВ АЪЗАМКУЛ АНОРБОЕВИЧ**

**ИОНООБМЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ**

**01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации доктора (DSc) физико-математических наук**

**Ташкент-2024**

**Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером B2023.4.DSc/FM245 в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан.**

Диссертация выполнена в Институте ядерной физики и Самаркандском государственном университете им. Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета ([www.inp.uz](http://www.inp.uz)) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)).

<b>Научный консультант:</b>	<b>Нуритдинов Иззатилло</b> доктор физико-математических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Юлдашев Носиржон Хайдорович</b> доктор физико-математических наук, профессор <b>Муссаева Малика Анваровна</b> доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник <b>Жумаев Мустахим Рофиевич</b> доктор физико-математических наук, профессор
<b>Ведущая организация:</b>	<b>Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова</b>

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019./FM/T.33.01 при Институте ядерной физики АН РУз. (Адрес: 100214, г.Ташкент, ул. Хуросон 1. пос. Улугбек, ИЯФ АН РУз; Тел.:(+99871)289-31-41, факс (+99871) 289-36-65, e-mail:info@inp.uz).

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ядерной физики (регистрационный номер № \_\_\_\_\_) (100214, г.Ташкент, ул. Хуросон 1. Пос. Улугбек, ИЯФ АНРУз; Тел.:(+99871)241-31-19).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.  
(протокола рассылки № \_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.)

**М.Ю. Ташметов**  
председатель Научного совета по присуждению  
ученых степеней, д.ф-м.н., профессор

**О.Р. Тожибоев**  
ученый секретарь Научного совета по присуждению  
ученых степеней, PhD. ф-м.н., старший научный сотрудник

**Э.М. Турсунов**  
председатель Научного семинара при  
Научном совете по присуждению ученых степеней,  
д.ф-м.н., профессор

## ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации)

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время в мире особый интерес представляет разработка новых нетрадиционных низкотемпературных способов получения стекол и стеклообразных соединений, например синтез низкотемпературным ионным обменом (НИО) на основе ионообменной диффузии. Суть этого способа заключается в замене ионов, содержащихся в матрице стекла, на ионы из внешнего источника, обычно солевого расплава. Другим способом является технология золь-гель синтеза, включающая в себя получение золя и последующего перевода его в гель, основными стадиями которой являются смешивание наноразмерных коллоидных частиц и добавок, гелеобразование и отливка в форму.

На сегодняшний день особую актуальность приобретают создание планарных волноводов с применением низкотемпературного ионного обмена для разработки сверхбыстродействующих компьютеров с элементной базой, связанной с передачей световых сигналов, и золь-гель синтез стекол – для получения материалов достаточно больших размеров и сложной формы. В технологических процессах синтеза и целенаправленного управления свойствами материалов, в том числе исследования характеристик ионообменных стекол, в последнее время широко применяются и методы радиационного воздействия. При этом особое внимание уделяется вопросам синтеза радиационно-стойких составов и целенаправленной модификации структуры и свойства стекол с применением комплексного воздействия высокой температуры и больших доз радиации.

В настоящее время в Республике Узбекистан большое внимание уделяется фундаментальным и прикладным исследованиям в области поиска новых материалов с заранее заданными свойствами, в том числе стеклообразных материалов, и всестороннему изучению их свойств, которые имеют огромное значение для развития наукоемкого производства, предусмотренного в Стратегии<sup>1</sup> развития нового Узбекистана на 2022-2026 гг, изложенной в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, в определенной мере соответствуют также задачам, обозначенным в Указах и Постановлениях Президента Республики Узбекистан № УП-3012 от 26 мая 2017 года «О программе мер по дальнейшему развитию возобновляемой энергетики, повышению энергоэффективности в отраслях экономики и социальной сфере на 2017-2021 годы», № ПП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», ПП-3855 от 14 июля 2018 года «О дополнительных мерах по повышению эффективности коммерциализации результатов научной и

---

<sup>1</sup>Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 гг». от 28 января 2022 года.

научно-технической деятельности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

**Обзор международных научных исследований по теме диссертации.** Фундаментальные и прикладные аспекты вопроса синтеза и использования стекол, синтезируемых низкотемпературными методами, достаточно глубоко изучаются в научно-исследовательских центрах, институтах и университетах ведущих стран мира, в том числе в Юнилеверском Центре молекулярной науки и информатики, Университете Иллинойс; Центре оптических наук университета Аризоны, на кафедре электротехники университета Флориды (США), Исследовательских лабораториях государственной телеграфной и телефонной корпорации Ниппон (Япония), Институте физики учебного центра оптики университета Эрланген-Нюрнберг, Институте нанотехнологий Технологического института Карлсруэ (Германия), Кембриджском университете, Университетском колледже Лондонского университета (Великобритания), Страсбургском университете (Франция), университете Болонья, Национальном институте ядерной физики (Италия), Университете Уилфрида Лорье, Университете Британской Колумбии (Канада), на кафедре оптоэлектроники Силезского технического университета (Польша), Школе науки и технологий университета Аалто Восточного университета (Финляндия), Чанчуньском институте физики, Хубэй (Китай), Наньянском технологическом университете (Сингапур), АО «НПО Государственный оптический институт им. С.В.Вавилова», Санкт-Петербургском государственном университете информационных технологий, механики и оптики, Институте проблем химической физики, Московском государственном университете, Дагестанском научном центре Академии наук, Дагестанском государственном университете (Российская Федерация), Институте ядерной физики Академии наук (Узбекистан) и др.

Низкотемпературные методы получения стеклообразных материалов с необходимыми свойствами, синтез материалов с применением низкотемпературного ионного обмена и золь-гель метода широко применяются во многих мировых научных центрах для разработки различных типов промышленных стекол с широким набором допирующих ионов, являясь, таким образом, достаточно гибкой и перспективной технологией, используемой в различных отраслях экономики, особенно для изготовления элементов фотоники и интегральной оптики.

В настоящее время во многих странах мира ведутся широкомасштабные исследования по ряду приоритетных направлений, в том числе по разработке высокопроизводительных лабораторных и промышленных способов высоко- и низкотемпературного синтеза стекол различного типа, технологических способов регулирования различных, в том числе радиационных свойств стеклообразных материалов, установлению фундаментальных закономерностей явлений в стеклах, применяемых в технологических процессах.



**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики.** Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики II. «Энергетика, энергосбережение и альтернативные источники энергии».

**Степень изученности проблемы.** Экспериментальными и теоретическими вопросами синтеза стеклообразных материалов, методами исследования стеклообразных материалов и наносистем на их основе, а также проблемами их практического применения занимаются многие ведущие ученые мира, в том числе российские (Г.Т.Петровский, Н.В.Никаноров, С.К.Евстропьев, Ю.А.Жаткин, В.Г.Ильин, В.В.Журихина, А.И.Сидоров, А.М.Бутаев, Л.В.Глебов), канадские (T.G.Giallorenzi, E.L.West, R.Kirk, R.Glinter, B.A.Andrews), американские (S.S.Kistler, G.Steward, C.A.Millar, P.Madasamy, M.M.Morrell, D.F.Geraghty, S.Honkanen, N.Peyghambarian), белорусские (О.Н.Билан, Н.Г.Черенда,), узбекистанские (Ш.А.Вахидов, Г.И.Икрамов, И.Нуритдинов, И.Х.Исаев, А.Н.Салахитдинов, Ш.К.Салимов, С.С. Касымова, М.А. Касымджанов).

Ими установлено, что в отличие от высокотемпературного способа получения стекол, в процессе низкотемпературного ионообменного синтеза состояние стекол во всех этапах его формирования находится в неравновесном состоянии. Поэтому структура и свойства синтезируемых стекол имеют сильную зависимость от параметров технологических процессов.

В то же время остаются нерешенными некоторые проблемы, а именно: влияние ионизирующих излучений на структуру и свойства стекол, синтезированных низкотемпературными методами, особенно вопросы комплексного воздействия температуры и больших доз ионизирующих излучений на закономерности формирования волноводных слоев на их тепловые и радиационные характеристики.

**Связь темы диссертации с тематическими планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения и научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа.** Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета по теме №236 «Исследование терморadiационных воздействий на оптические материалы» (1991-1995), Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан по теме Ф2-Ф065+Ф071 «Термо- и радиационно-стимулированные явления в твердых растворах замещения и внедрения» (2007-2011), Института инженерной физики Самаркандского государственного университета по теме «Удовлетворение потребностей современной электроники и синтез новых материалов, преобразующих солнечную энергию в электричество с высоким КПД и исследование их физических свойств» (2022-2025).

**Целью исследования** является синтез исследуемых стекол и выявление закономерностей формирования ионообменных слоев, собственных и примесных дефектных центров в них при термической и терморadiационной обработке.

**Задачи исследования:**

разработка методики синтеза ионообменных слоев на поверхности стекол в условиях воздействия поля  $\gamma$ - радиации и высокой температуры;

экспериментальное исследование валентно-координационных изменений в различных стеклах и радиационных эффектов с их участием при низкотемпературном ионном обмене  $\text{Na}^+_{\text{стекла}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав}}$  с использованием индикаторов (ионов железа, германия и т.п.);

исследование радиационных центров во фтороцирконатных стеклах и установление их природы;

развитие представлений о механизме индуцирования радиационных центров в стеклах с позиции радикалов.

**Объектами исследования** являются кварцевые, силикатные, германатные, фосфатные, фтороцирконатные стекла, полученные традиционным высокотемпературным синтезом, а также стекла, синтезированные золь-гель методом и низкотемпературным ионным обменом.

**Предметом исследования** является процессы формирования кварцевых, щелочносиликатных, германатных, фосфатных и фтороцирконатных стекол при ионообменном синтезе и золь-гель синтезе, а также закономерности создания и преобразования собственных, примесных и радиационных центров в этих стеклах.

**Методы исследования:** традиционный высокотемпературный метод синтеза стекол, низкотемпературный ионный обмен в условиях воздействия гамма-излучения и без гамма-поля, получение золь-гель синтезом кварцевых стекол, метод резонансного возбуждения волноводных мод, методы оптической (поглощение, фото- и радиoluminesценция), электронно-парамагнитной, ядерно-магнитной спектроскопии.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые в силикатных стеклах К-8 обнаружено явление радиационно-ускоренной диффузии щелочных катионов в поле воздействия  $\gamma$ -излучения и экспериментально показана возможность использования радиационно-стимулированной диффузии для увеличения скорости ионообменного формирования волноводных слоев в стеклах;

установлено, что в ионообменном процессе повышение в составе щелочно-германатных стекол концентрации катионов  $\text{K}^+$  обуславливает структурное преобразование сетки германатного стекла, в результате которого количества пероксидных радикалов, находящихся в октаэдрическом окружении германия, увеличивается, а число  $E'_{\text{Ge}}$ - центров, расположенных в тетраэдрическом окружении германия, уменьшается;

показано, что в фосфатных стеклах при ионном обмене в расплаве с малым содержанием серебра формируются радиационные парамагнитные

центры  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2^+$ , наблюдаемых в стеклах, синтезированных традиционным высокотемпературным способом;

определено, что строения сеток кварцевых стекол, полученных золь-гель методом и традиционным высокотемпературным способом, являются близкими, что обуславливает формирование в их структурах одинаковых собственных и примесных радиационных центров;

впервые методом ЭПР во фтороцирконатных стеклах обнаружены радиационные парамагнитные, кислородные, циркониевые, фторные центры и показано, что сигналы радиационных парамагнитных центров перекисного радикала связаны с примесями кислорода;

установлено, что присутствие ионов цезия во фтороцирконатных стеклах приводит к более равномерному распределению ионов железа и способствует переходу их в трехвалентное состояние.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработан новый способ получения волноводов на основе щелочносиликатного стекла путем низкотемпературной термообработки стекла в щелочном расплаве соли, в котором с целью увеличения прироста показателя преломления, количества волноводных мод и глубины волноводного слоя, термообработка стекла в расплаве ведется в гамма-поле;

разработано стеклообразное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла, содержащего пятиокись фосфора и калий, кальций и алюминий в качестве стеклообразователя, отличающиеся тем, что, с целью увеличения срока пролонгированного действия удобрения оно дополнительно содержит окислы бора, меди, кобальта и цинка;

разработан способ получения искусственного имитатора аметиста методом синтеза стекол, обеспечивающий высокую производительность синтеза, дешевизну и экономичность;

разработан золь-гель метод синтеза монолитных оптических материалов в 25%-ном растворе щелочной среды из коммерчески доступного кремнезоля типа К-1, с введением в раствор формамида и аммиачной воды; полученные гели подвергались изотермической конвективной сушке при 20-60<sup>0</sup>С, а для получения монолитных ксерогелей большого размера использовался метод, в завершающей стадии которого монолитный образец сушился в пористом порошке  $\text{SiO}_2$ ;

показано, что спеканием монолитных ксерогелей (силикогелей) нагревом до ~1000 <sup>0</sup>С, синтезированных золь-гель методом, возможно получение бездефектных, однородных кварцевых стекол и пористых (с общей пористостью до 60%) силикагелей с низким содержанием влаги и средним диаметром ~70 Å;

установлено, что обработка кварцевых стекол, синтезированных золь-гель методом, в условиях воздействия высокой температуры и больших доз ионизирующего излучения приводит к сильному уменьшению количества собственных радиационных дефектов.

**Достоверность результатов исследования** обусловлена физической обоснованностью поставленных задач по теме исследований, использованием хорошо апробированных методов измерения поглощения и ЭПР спектров в стеклах, большим объемом экспериментальных результатов и их согласованностью с фундаментальными законами и основными положениями физики конденсированного состояния.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов заключается в том, что они дают новую информацию о технологических способах синтеза низкотемпературными методами, новые оригинальные сведения о спектральных характеристиках дефектных состояний и их идентификации в синтезированных материалах, которые позволяют описать полную картину образования радиационных дефектов в стеклах и закономерности процессов, индуцированных радиацией.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что они позволяют получать материалы с заранее заданными свойствами, повышать их радиационную стойкость и контролировать свойства изделий, изготовленных на основе этих материалов.

**Внедрение результатов исследования.** На основе научных результатов по исследованию ионообменных явлений в стеклах:

возможность получения монолитных пористых ксерогелей и кварцевых стекол из золь кремнезема, характеризующиеся высокой однородностью и прозрачностью в видимом и УФ-диапазонах спектра, использованы зарубежными исследователями (ссылки в международных научных журналах: *Glass Physics and Chemistry* 2003, 29, 513–515; *Physics and Chemistry*, Vol. 30, No. 1, 2004, pp. 107–108; *Glass Physics and Chemistry*. 2009, Vol. 25, No 1, pp. 181-190; *Journal of Materials Science Letters* 2000, 19, 37–39). Использование результатов позволило разработать ряд новых перспективных методов получения органо-неорганических и неорганических наногибридов и ксерогелей, обладающих технически ценными фотофизическими, фотохимическими и электрохимическими свойствами;

метод конвективной сушки монолитных силикагелей, примененный на заключительном этапе синтеза кварцевых стекол с высокой пористостью, разработанный золь-гель способ синтеза и получение бездефектных, однородных силикагелей с низким содержанием влаги, имеющих общую пористость до 60% и средний диаметр  $\sim 70 \text{ \AA}$ , использован в Самаркандском государственном университете в рамках фундаментального проекта Ф-ОТ-Ф7-84 «Теоретические основы синтеза газочувствительных материалов для нового поколения химических сенсоров» (письмо Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова № 10-5590 от 27.10.2023 г.). Научные результаты были использованы для синтеза газочувствительных материалов;

эффект уменьшения количества дефектов, изменения структуры и состава поверхностных слоев терморadiационно обработанных образцов кварцевых стекол, полученных золь-гель методом, использован в Самаркандском

государственном университете в рамках фундаментального проекта Ф-ОТ-Ф7-84 «Теоретические основы синтеза газочувствительных материалов для нового поколения химических сенсоров» (письмо Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова 10-5590 от 27.10.2023 г). Научный результат был использован для снижения дефектности газочувствительных материалов, синтезированных для химических сенсоров нового поколения;

результаты исследования золь-гель синтеза стекол с применением коммерчески доступных золь частиц  $\text{SiO}_2$ , в которой для изменения кислотности среды дестабилизируется золь, что приводит к агрегации частиц  $\text{SiO}_2$  и последующей их конденсации, дающей кремнеземный гель, использованы в учебном пособии: Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с. Учебное пособие рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования РФ по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 12.00.00 Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии, для реализации образовательных программ высшего образования магистратуры по направлению 12.04.03 “Фотоника и оптоинформатика” при изучении дисциплины “Физические основы нанотехнологий фотоники и оптоинформатики”, протокол № 3 от 05 декабря 2017 г.

разработанное стеклообразное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла зарегистрировано Государственным комитетом по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР (А.С. №1742276. от 22.02.1992. Бюл. № 23). Использование разработки позволило повысить урожайность томатов на 20%, а картофеля примерно на 6-7 процентов.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 25 международных и республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 35 научных работ, в том числе 9 работ в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из них 3 в зарубежных научных журналах, а также 1 авторское свидетельство на изобретение.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 184 страницы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснованы актуальность и востребованность исследования, показана связь исследования с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий республики, обсуждена степень

изученности проблемы, сформулированы цель и задачи, выбраны объекты, определен предмет и описаны методы исследования, приведена научная новизна, обоснована достоверность полученных результатов, отмечена научная и практическая значимость результатов исследования, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также о структуре диссертации.

Первая глава **«Физико-химические особенности синтеза и свойств стекол»** посвящена обзору литературного материала. В главе рассмотрены некоторые аспекты образования радиационных центров в стеклах, природа электронно-дырочных центров и радикалов, понятия о координационно-валентных состояниях ионов железа, спектральные свойства стекол, содержащих благородные металлы, а также полученных золь-гель синтезом.

Анализ литературы показывает, что при низких температурах процессы структурной релаксации в стеклах, полученных ионообменной диффузией и золь-гель методом, недостаточно изучены на уровне микроструктуры. Влияние терморadiационной обработки на структуру и свойства стеклообразных материалов также недостаточно изучено. На основании анализа экспериментальных данных дается постановка конкретных задач настоящего исследования.

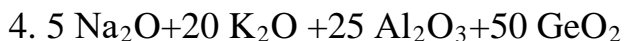
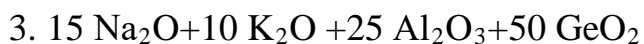
Во второй главе диссертации **«Объекты исследования и методика экспериментов»** описываются объекты исследования и методики экспериментов. Объектами исследования являются оксидные и фтороцирконатные стекла, синтезированные высоко- и низкотемпературными методами (низкотемпературный ионный обмен, золь-гель метод) синтеза. Материалы выбраны с целью сравнения механизмов образования радиационных дефектов и волноводных свойств полученных материалов. Золь-гель метод синтеза – это технология синтеза материалов, в том числе стеклообразных, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

**Синтез щелочно-кальциево-силикатных стекол.** Исследованные щелочно-кальциево-силикатные стекла получены при температуре 1500 °С в кварцевых тиглях из специальных чистых реагентов марки ОСЧ, состав которых в моль % приведен ниже.

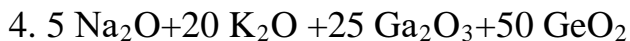
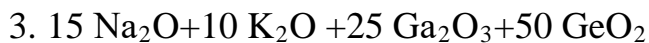
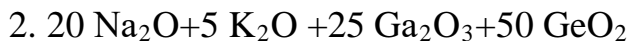
1. 25 Na<sub>2</sub>O+15 CaO+60 SiO<sub>2</sub>
2. 30 Na<sub>2</sub>O+10 CaO+60 SiO<sub>2</sub>
3. 35 Na<sub>2</sub>O+5 CaO+60 SiO<sub>2</sub>
4. 28 Na<sub>2</sub>O+4 CaO+68 SiO<sub>2</sub>

**Синтез щелочно-германатных стекол.** Для исследования были синтезированы германатные стекла двух типов – с постоянным содержанием алюминия (образцы стекол I-состава):

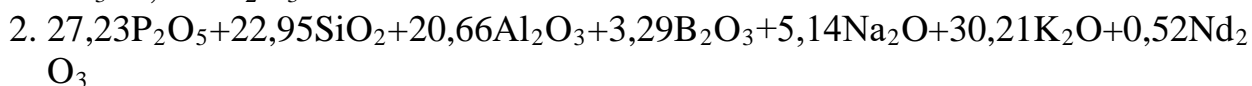
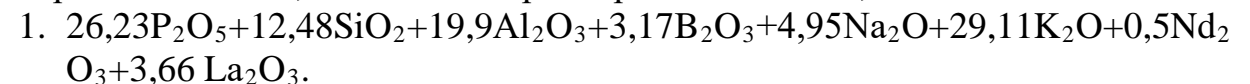
1. 25 Na<sub>2</sub>O+25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50 GeO<sub>2</sub>
2. 20 Na<sub>2</sub>O+5 K<sub>2</sub>O +25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50 GeO<sub>2</sub>



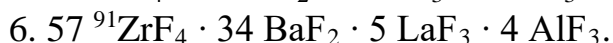
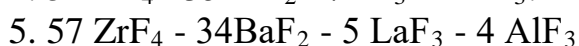
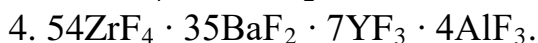
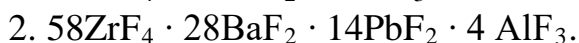
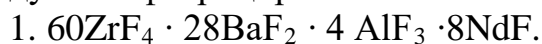
и постоянным содержанием галлия (образцы стекол II-состава):



**Силико-фосфатное стекло.** Стекла синтезировались в кварцевых тиглях из реагентов ОСЧ, составы которых приведены ниже, в мол%:



**Фторцирконатные стекла.** Стекла синтезировались путем плавления из фторидов металлов марки «ОСЧ» в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 в замкнутом объеме, содержащем аргон, при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение часа, а затем инерционно охлаждались. Для изготовления фтороцирконатных стекол использовались как соединения с естественным содержанием циркония, так и обогащенные изотопом с магнитными ядрами  $^{91}\text{Zr}$ . Исследуемые фтороцирконатные стекла имеют следующие составы (моль%):



Также синтезировались фтороцирконатные стекла с различными концентрациями железа (1-5 моль%).

**Щелочно-силикатные стекла.** Произведен синтез следующих составов щелочно-силикатных стекол из особоочищенных реагентов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  в кварцевых тиглях при температуре  $1600^\circ\text{C}$  (при синтезе в состав стекла сверх 100 мол % вводились добавки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (см. в табл. 1).

**Стекло К-8.** Для формирования волноводных слоев использовались полированные образцы размером  $40 \times 10 \times 3$  мм из стекла типа К-8 и фотопластинки, которые термообрабатывались в расплаве  $\text{KNO}_3$  при температурах  $350\text{-}500^\circ\text{C}$ , как в присутствии гамма-поля  $^{60}\text{Co}$  при мощности  $5000 \text{ P/c}$ , так и вне его. Размеры образцов ограничивались конструктивными особенностями печи.

**Экспериментальное оборудование для измерений и облучений.** Регистрация парамагнитного поглощения, наведенного ионизирующей радиацией в исследованных стеклах, проводилась на радиоспектрометрах X-диапазона: «JEOLJNM-3» японского производства, фирмы «RadiopanSE/X» и отечественного РЭ-1308 «М». Спектры ЭПР кусковой формы стекол до 250 мг были получены при комнатной температуре при модуляции магнитного поля

100 кГц. Усредненная относительная погрешность определения содержания  $\text{Fe}^{3+}$  составляла около 10 %.



Таблица 1

**Составы щелочно-силикатных стекол, синтезированных для исследования**

№ стекла	K <sub>2</sub> O моль %	Na <sub>2</sub> O моль %	SiO <sub>2</sub> моль %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> моль %
1	-	25	75	6,3·10 <sup>-3</sup>
2	5	20	75	9,3·10 <sup>-3</sup>
3	10	15	75	1,3·10 <sup>-2</sup>
4	15	10	75	9,4·10 <sup>-3</sup>
5	20	5	75	1,3·10 <sup>-2</sup>
6	25	-	75	3·10 <sup>-2</sup>
7	-	25	75	1,2·10 <sup>-2</sup>
8	-	25	75	2,7·10 <sup>-2</sup>
9	-	25	75	1,2·10 <sup>-1</sup>
10	-	25	75	1,2·10 <sup>-1</sup>
11	-	25	75	1,14

Измерения проводились при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. Для измерения образцы отбирались в виде кусочков стекла.

Спектры оптического поглощения измерялись в прозрачных и полированных образцах размерами 20x10x1 мм<sup>3</sup>. Спектры были зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофотометрах СФ-46 (в области 190-1100 нм) и СФ-20 (190-2500 нм). Ошибка измерения для спектрометра СФ-20 составляет до ~5 % по отношению к эталону.

**Регистрация радиолуминесценции и фотолуминесценции.** Радиолуминесценцию измеряли на спектрографе Carl Zeiss SPM-2 в спектральном диапазоне 300 – 830 нм с разрешением 0.5 - 5 нм при температуре канала, облучая гамма-излучением источника <sup>60</sup>Со при мощности дозы ~3000 Р/с. Для измерений при низких температурах образцы были помещены в специальные дьюары и охлаждались до необходимой температуры.

Спектры фотолуминесценции и оптического возбуждения записывались на спектрофлюориметре *Fica-55*, в котором обеспечивается автоматическая коррекция спектра на спектральную чувствительность регистрирующего устройства. Измерения проводились при температурах 4,2; 77 и 300 К.

**Условия термической и терморadiационной обработки образцов.** Оптические стекла обладают парамагнетизмом только при облученном состоянии. Поэтому образцы подвергались облучению на установке гамма-источников <sup>60</sup>Со в ИЯФ АН РУз, при мощностях 100, 600, 2000 или 3000 Р/с и экспозиционных дозах от 10<sup>5</sup> до 10<sup>9</sup> Р, при температуре жидкого азота и температуре облучающего канала. Образцы облучались также в вакууме при давлении 10<sup>-3</sup> Па в стеклянных ампулах. Для облучения отбирались образцы в виде пластинок, кусочков стекла, порошка (измельченное стекло).

Терморadiационная обработка в расплаве соли  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AgNO}_3$  проводилась в следующем порядке: стекла находились в кварцевом тигле с расплавом  $\text{KNO}_3$  или добавками  $\text{AgNO}_3$ , нагретая до нужной температуры печь опускалась в поле источника  $^{60}\text{Co}$ . Мощность источника составляла 500-5000 Р/с. Время облучения - от 0,5 до 7 часов. Температура облучения 350-450°C. Для сравнения параллельно проводилась аналогичная обработка образцов вне поля.

**Экспериментальное определение характеристик волноводов (показателя преломления).** Для построения устройств интегральной оптики на основе планарных ионообменных волноводов необходимо знать вид функции распределения показателя преломления (ПП) по глубине волновода  $n(x)$ , т.е. профиль ПП. Возбуждение волновода проводилось с помощью призмы. Экспериментальное определение этого профиля является сложной задачей. Для некоторых многомодовых волноводов эта задача решалась с помощью интерферометрии или рентгеновского микроанализа.

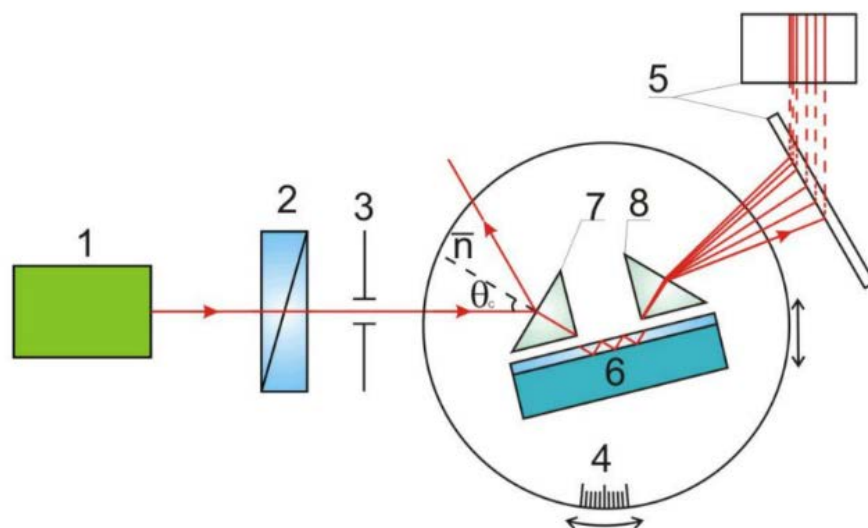
В настоящей работе был использован косвенный неразрушающий метод исследования ионообменных слоев, дающий возможность измерить модовый спектр волновода и рассчитать профиль ПП - это метод резонансного возбуждения волноводных мод. Метод измерения эффективного ПП  $n_m$  состоит в определении угла среза  $\beta_p$  для призмного ввода.

$$n_m = n_p \cdot \sin \left[ P \pm \arcsin \frac{\sin \theta_m}{n_p} \right], \quad (1)$$

где  $n_m$  - ЭПП волноводных мод ( $m=0, 1, 2$  - номер моды);  $n_p$  - показатель преломления призмы;  $P$  - угол при основании призмы;  $\theta_m$  - резонансный угол возбуждения волновода.

Таким образом, чтобы определить  $n_m$ , нужно знать, кроме ПП призмы  $n_p$ , еще и угол  $P$  между основанием и входной гранью призмы, и угол падения  $\theta_c$  на входную грань призмы. Экспериментальная установка приведена на рис. 1. Призмы ввода и вывода были сделаны на стекле ТФ - 5 ( $n_p=1,74971$ ). Угол призмы ввода был измерен на гониометре ГС-5, угол между основанием и входной гранью призмы  $p = 50^\circ 32' 49'' \pm 5''$ . Ошибка измерения угла  $\theta_c$  составляла  $\pm 1$ ; при этом ошибка определения эффективного ПП  $n_m$  -  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ .

Третья глава диссертации «**Исследование свойств ионообменных слоев силикатных и германатных стекол**» посвящена исследованиям ионообменных слоев силикатных и германатных стекол. В главе исследованы процессы формирования волноводных слоёв в силикатных стеклах К-8, отполированных до оптического качества, в процессе термической обработки в расплавах соли  $\text{KNO}_3$ . В результате обмена ионов разного радиуса  $\text{Na}^+_{\text{стекла}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплавов}}$  в поверхностном слое стекла создавались механические сжимающие напряжения, которые за счет эффекта плотности приводили к формированию волноводного слоя.



1-одномодовый He-Ne лазер (ЛГ-52-2),  $\lambda=0,6328$  мкм, 2- поляризатор, 3-диафрагма, 4-поворотный столик с лимбом (стрелками показаны возможные перемещения поворотного столика), 5-экран, 6-исследуемый планарный волновод, 7-8-призмы ввода и вывода

**Рис.1. Схема экспериментальной установки для измерения параметров волноводов**

В процессе термической обработки в поле и без гамма-поля полированных до оптического качества стекол К8 при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в расплавах соли  $\text{KNO}_3$ , начиная с  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , начинается формирование на поверхности стекла волноводных слоёв за счет замещения ионов  $\text{Na}^+$  стекла ионами  $\text{K}^+$  из расплава (табл. 2, 3).

**Таблица 2**

**Изменение показателя преломления  $\Delta n_o$  волноводных мод ТМ поляризации стекол К-8 от времени термообработки в расплаве соли  $\text{KNO}_3$  при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$**

Время термической обработки t, ч	Волноводные моды, $\Delta n \cdot 10^{-4}$					
	без $\gamma$ - поля			в гамма поле		
	ТМ <sub>0</sub>	ТМ <sub>1</sub>	ТМ <sub>2</sub>	ТМ <sub>0</sub>	ТМ <sub>1</sub>	ТМ <sub>2</sub>
1	13	-	-	32	8	-
2	27	-	-	43	18	-
3	34	-	-	51	25	-
4	40	7	-	58	30	11
5	44	10	-	60	33	14
6	45	12	-	62	35	16

Для ускорения процесса формирования волноводного слоя и увеличения числа волноводных мод термическая обработка стекол проводилась в гамма-поле  $^{60}\text{Co}$  при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (терморadiационная обработка). Результаты изменения экспериментов волноводных мод и прирост показателя преломления  $\Delta n_o = n_m - n_s$  ( $n_s$  – показатель преломления подложки) показаны в табл. 3.

Таблица 3

**Параметры волноводных слоев, полученных за счет  
низкотемпературного обмена  $\text{Na}^+_{\text{ст}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{распл}}$  в стекле К-8 при  
термообработке в гамма-поле и вне гамма-поля**

Темпера тура	Число волноводных мод		Прирост показателя преломления $\Delta n_0$ за 3 часа		Глубина волноводного слоя $h$ , мкм	
	в гамма- поле	без гамма поля	в гамма-поле	без гамма поля	в гамма- поле	без гамма- поля
$T^{\circ}\text{C}$						
350	3	2	$50 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$	10	5

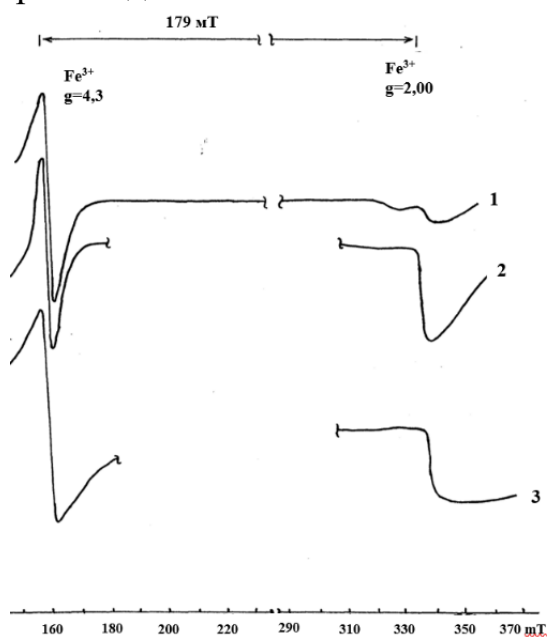
Нами впервые обнаружено увеличение коэффициентов взаимодиффузии щелочных катионов под действием  $\gamma$ -излучения. Экспериментально показана возможность использования радиационно-стимулированной диффузии для увеличения скорости ионообменного формирования волноводных слоев в силикатных стеклах, расширение диапазонов варьирования их свойств.

Известно, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в стеклах могут находиться как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координациях. При этом обычно ионы, находящиеся в тетраэдрической координации, дают сигнал в спектрах ЭПР с  $g$ -фактором, равным 4,3, а ионы в октаэдрической координации - с  $g=2,00$ . На рис. 2 приведен спектр ЭПР, где спектр 1 принадлежит натриевому стеклу, а спектр 2 – калиевому стеклу, откуда видно, что ионы железа находятся в тетраэдрических и октаэдрических координациях. На рис. 3 представлены зависимости относительных площадей от содержания  $\text{K}_2\text{O}$  в ионообменных стеклах исследованного ряда, характеризующие изменение состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической (кривая 1) и октаэдрической (кривая 2) координации, откуда видно, что при увеличении содержания  $\text{K}^+$  в стеклах наблюдается увеличение доли ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в октаэдрической координации, и уменьшение доли  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в тетраэдрической координации.

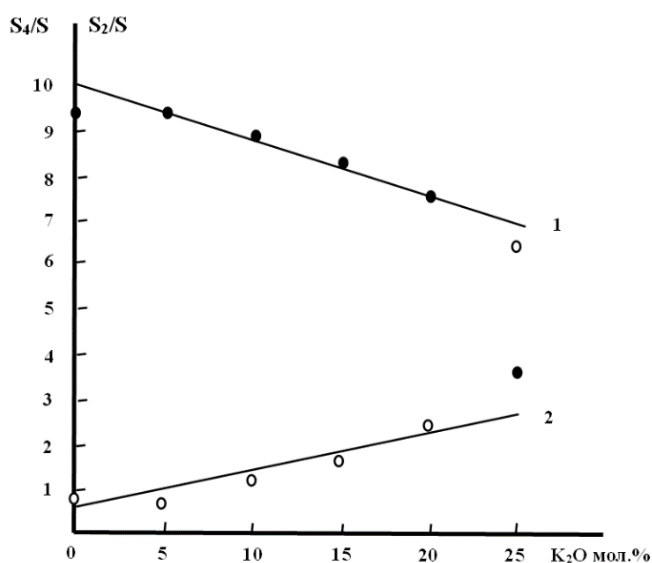
Из рисунка 3 видно, что для стекла, содержащего 25 мол. %  $\text{K}_2\text{O}$ , наблюдается отклонение значений относительных площадей от общего хода зависимости, что можно связать с большим содержанием железа в этом стекле.

Анализ спектров (рис. 4) показывает, что на сигнал  $g = 2,01$  может накладываться анизотропная часть сигнала от обнаруженного нового центра с пиком около  $g = 2,148$  и изменяющийся под действием облучения сигнал от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g = 2,0$ . Интенсивность сигнала с  $g = 4,3$ , характерного для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации, в стеклах с малым содержанием ионов железа после дозы  $10^6 \text{ Р}$  уменьшается в 10 раз, а в стеклах с большим содержанием ионов железа интенсивность этого сигнала уменьшается незначительно. Характер радиационно-стимулированных изменений сигналов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  одинаков во всех исследованных стеклах, но в ионообменном и калиевом стеклах эти изменения проявляются более ярко. Полученные

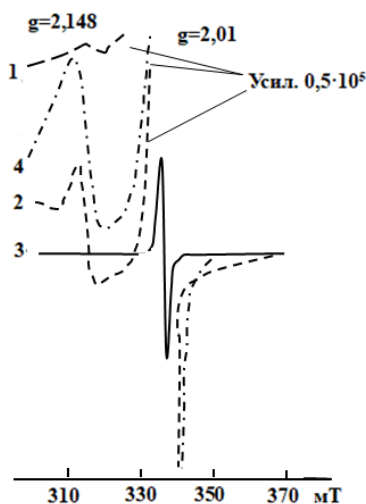
результаты свидетельствуют о том, что при облучении  $\gamma$ -квантами происходит восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Рис. 2. Спектры ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в натриевом стекле №1 (спектр 1), калиевом стекле №6 (спектр 3) и в натриевом стекле №1, подвергнутом ионообменной обработке в расплаве соли  $\text{KNO}_3$  (спектр 2)**



**Рис. 3. Зависимости относительных интенсивностей сигналов ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической (1) и октаэдрической (2) координации от содержания  $\text{K}_2\text{O}$  в стеклах исследованного ряда**



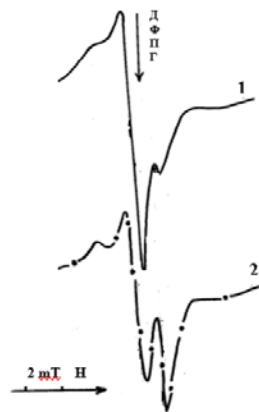
1-натриево-силикатное стекло №1; 2-3 - калиево-силикатное стекло №6, записанные при разном усилении  $10^3$  и  $0,5 \cdot 10^5$ , соответственно; 4 –натриевое стекло №1, подвергнутое ионнообменной обработке в  $\text{KNO}_3$

**Рис.4. Общий вид спектров ЭПР  $\gamma$ -облученных (дозой  $10^6$ ) силикатных стекол с одинаковым содержанием железа ( $1,2 \cdot 10^{-2}$  вес%)**

Результаты проведенных исследований показывают, что в ионообменных процессах в силикатных стеклах, с одной стороны, изменяется

конфигурационное состояние примеси трехвалентного железа, с другой – увеличиваются нерегулярные центры типа немостиковых атомов кислорода, которые показывают прохождение сильного структурного преобразования в сетке стекла при низкотемпературном ионообменном процессе. Это явление необходимо учитывать при создании фоточувствительных элементов градиентной и интегральной оптики методом ионного обмена.

На рис. 5 приведены типичные спектры ЭПР щелочно-германатных стекол для составов  $5\text{Na}_2\text{O}-20\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  и  $20\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$ . Спектры являются сложными, где перекрываются спектры нескольких различных радиационных парамагнитных центров с значениями g-факторов 2,003; 2,010 и 2,027 ( $\Delta H=38$  Э); 2,001 и 1,998 ( $\Delta H=4$  Э) 1,994; 1,990. Сигналы  $g_{\perp}=2,001$  и  $g_{\parallel}=1,998$  обнаруживаются во всех исследованных составах стекол, которые в литературе приписывают  $E'_{\text{Ge}}$ -центрам, то есть электронам, захваченным на трехкоординированных атомах германия. Разрешение этого сигнала зависит от соотношения содержания оксидов  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в стеклах. В стеклах с постоянным содержанием оксида галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  кроме  $E'_{\text{Ge}}$ -центров обнаруживаются и парамагнитные сигналы 2,003; 2,010; 2,027, обусловленные немостиковыми атомами кислорода  $\text{Ge}-\dot{\text{O}}$  и пероксирадикалами  $\text{Ge}-\text{O}-\dot{\text{O}}$ ; пероксидные радикалы находятся в октаэдрической координации.



**Рис.5. Спектры ЭПР гамма-облученных германатных стекол составов  $5\text{Na}_2\text{O}-20\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  (1) и  $20\text{Na}_2\text{O}-5\text{K}_2\text{O}-25\text{Ga}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$  (2) с содержанием алюминия и галлия**

Результаты экспериментальных исследований, проведенных нами, показали, что повышение в составе щелочно-силикатных стекол концентрации окиси  $\text{K}_2\text{O}$  обуславливает структурное преобразование сетки германатного стекла, в результате чего амплитуда ЭПР сигнала пероксидных радикалов, находящихся в октаэдрическом окружении, увеличивается, а сигнал  $E'_{\text{Ge}}$ -центров, расположенных в тетраэдрическом окружении, уменьшается (табл. 4).

Таблица 4

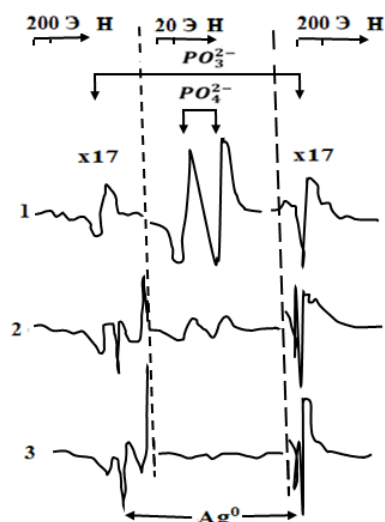
**Зависимость изменения координации германия в процессе ионного обмена при температуре 400°C**

Амплитуда сигнала J, отн.ед.	Время обработки t, ч			
	0	24	48	72
Октаэдрическая координация	6,5	5,2	5,1	5
Тетраэдрическая координация	10,5	14	15	16

Таким образом, методом ЭПР спектроскопии показано, что в ряду натриево-калиево-силикатных стекол, полученных как традиционным высокотемпературным синтезом, так и низкотемпературным ионным обменом, при увеличении концентрации  $K_2O$  происходит возрастание доли  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации. В смешанных натриево-калиевых стеклах симметрия комплексов  $Fe^{3+}$  ниже, чем с одним типом щелочного оксида. Изучение спектров ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  позволяет судить о протекании процессов структурной перестройки при ионном обмене.

В четвертой главе «Ионообменные процессы в фосфатных стеклах» приведены экспериментальные результаты возможности образования в ионообменных фосфатных стеклах РПЦ, аналогичных в традиционных фосфатных стеклах с добавками серебра, полученных высокотемпературным синтезом. Однако, до наших исследований систематические изучения радиационных центров, в том числе и центров с участием серебра, в ионообменных фосфатных стеклах не были проведены.

В спектрах ЭПР нелегированных образцов обнаруживаются сигналы от  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  центров (рис.6, кривая 1). При легировании стекол серебром, как и в спектрах поглощения, с увеличением концентрации активатора интенсивности сигналов от  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  центров уменьшаются. При этом в спектре наблюдается сигнал от  $Ag^0$  центров, интенсивность которого увеличивается с увеличением концентрации серебра (рис. 6, кривые 2 и 3). Этот факт показывает, что примеси  $Ag^+$  при вхождении в фосфатные стекла, взаимодействуя с  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  центрами, отдают им свои дырки и преобразуются к  $Ag^0$ , уменьшают интенсивности полос поглощений и сигналы ЭПР  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  центров и проявляются полосы поглощения с максимумом в 420 нм.



1 – неактивированное; 2 – активированное серебром традиционным высокотемпературным синтезом; 3 — активированное методом НИО

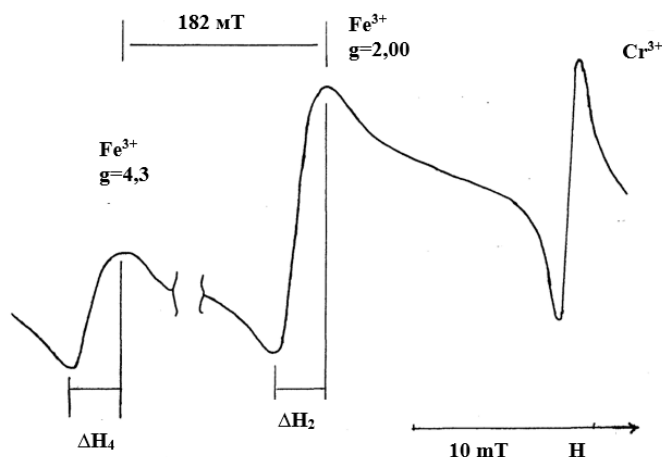
**Рис. 6. Спектры ЭПР фосфатных стекол, облученных до дозы  $2 \cdot 10^5$  Р при  $T=80$  К и зарегистрированных при 300 К**

В процессе термообработки стекол исследователями был обнаружен перенос энергии от люминесцирующих центров  $Ag^+-Ag^0$  к наночастицам серебра, сопровождавшийся ухудшением интенсивности наблюдаемых ранее полос возбуждения и люминесценции, а также появлением полосы возбуждения люминесценции на длинах волн, соответствующих ППР наночастиц. Спектры люминесценции изучаемых стекол, полученные при возбуждении на 420 нм, показали наличие полосы люминесценции при 530 нм. Таким образом, схему процесса переноса энергии можно представить как: наночастицы  $Ag \rightarrow Ag^+-Ag^0 \rightarrow Ag^+-Ag^+$ .

Разработано стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла. Удобрение представляет собой стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла, содержащее, мол. %: пятиокись фосфора 20-80; окись кальция 10-27; окись калия 7,5-31,5; окись алюминия 1-15; окись бора 0,50-5; окись цинка 0,40-5; окись меди 0,30-5; окись кобальта 0,30-3.

В пятой главе «Исследование свойств фторцирконатных стекол» проведено исследование состояний ионов железа в щелочных и безщелочных фторцирконатных стеклах при широком варьировании концентрации железа и показано, что при концентрации железа более 1 мол. % ионы железа эффективно образуют кластеры. По данным ЭПР  $Fe^{3+}$  основная часть железа в этих стеклах находится в двухвалентном состоянии. Спектры ЭПР регистрировались в 3-х сантиметровом диапазоне на радиоспектрометре JES – 3BS – X (JEOL) при температурах 300 и 77 К. При оценке относительных интенсивностей линий ЭПР  $Fe^{3+}$  использовался для калибровки образец кристалла рубина  $Al_2O_3:Cr$ . Типичные спектры ЭПР  $Fe^{3+}$  рассматриваемых стекол представлены на рисунке 7.





**Рис. 7. Типичный спектр ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  во фтороцирконатных стеклах (два сигнала: с  $g=2,00$ ,  $g=4,27$ ) и наложенный на него эталонный реперный сигнал  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , использованный для калибровки спектров с различными содержанием железа**

На основе сопоставления ЭПР и спектроскопических данных делается вывод, что сигнал ЭПР с  $g=4,27$  связан с ромбически искаженными октаэдрическими узлами и именно октаэдрическая координация характерна для фтороцирконатных стекол, причем работа ставилась на образцах, в которых железо содержалось в качестве шихтной примеси, а не специально введенной добавки.

Нами было проведено ЭПР спектроскопическое изучение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  на стеклах с большими концентрациями железа с целью получения дополнительной информации о валентно-координационном состоянии этих ионов в безщелочных и щелочесодержащих стеклах и составах, содержащих от 1 до 4 мол % железа. Спектры двух образцов с содержанием железа 1 мол % были измерены при 4,2 К. В них качественных изменений по отношению к более высокотемпературным измерениям при 77 и 300 К не обнаружено. В ходе измерений интенсивности регистрировались амплитуды сигналов и ширины между пиками их производных. Площадь сигнала, пропорциональная числу парамагнитных ионов железа, определялась по приближенной формуле

$$S \sim J(\Delta H)^2,$$

где  $J$  – амплитуда производной в относительных единицах,  $\Delta H$  - расстояние между пиками производной при одинаковых развертках поля.

На основе рассчитанных площадей сигналов с  $g=2,0$  (величина  $S_{2i}$ , где  $i$  - концентрация фторида железа в составе стекла) и  $g=4,3$  (величина  $S_{4i}$ ) получены данные для сравнения изменений интенсивности сигналов. В таблице 5 приведены данные, нормализованные относительно площади соответствующих сигналов стекла с 1 мол. % фторида железа.

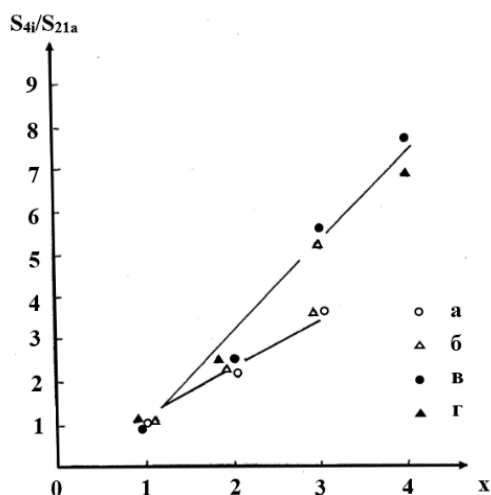
Таблица 5

Ширина линий  $\Delta H_4$ ,  $\Delta H_2$  в мТ сигналов ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  с  $g=4,27$  и  $g=2,0$  сигнал, соответственно, и приведенные величины  $S_{4i}/S_{4a}$ ,  $S_{2i}/S_{2a}$ ,  $S_i/S_a$  для гамма-облученных железосодержащих стекол при двух температурах

Температура 77 К						Температура 300 К				
x	$\Delta H_4$	$\Delta H_2$	$S_{4i}/S_{4a}$	$S_{2i}/S_{2a}$	$S_i/S_a$	$\Delta H_4$	$\Delta H_2$	$S_{4i}/S_{4a}$	$S_{2i}/S_{2a}$	$S_i/S_a$
а) $57 ZrF_4 \cdot 34 BaF_2 \cdot 5 LaF_3 \cdot (4-x) 3 AlF_3 \cdot xFeF_3$										
1	16,2	17,8	1	1	1	17,3	21,5	1	1	1
2	17,7	22,9	1,8	2,6	2,2	19,4	25,9	1,7	2,4	2,2
3	18,6	27,0	1,9	3,6	2,9	19,5	29,4	1,8	3,5	3
б) $57 ZrF_4 \cdot 34 BaF_2 \cdot (5-x) LaF_3 \cdot 4 AlF_3 \cdot xFeF_3$										
1	15,8	18,9	1	1,1	1,1	17,3	21,5	1	1	1
2	17,4	23,4	1,4	2,2	1,9	19,4	25,9	1,7	2,4	2,2
3	17,3	25,2	1,8	3,6	2,8	19,5	29,4	1,8	3,5	3,1
в) $57 ZrF_4 \cdot 24 BaF_2 \cdot 10 CsF \cdot 5 LaF_3 \cdot (4-x) 3 AlF_3 \cdot xFeF_3$										
1	17,1	17,8	0,9	1,0	1,0	18,2	19,5	0,9	0,9	0,9
2	18,0	22,9	1,3	2,3	1,9	20,2	23,5	1,4	2,2	2,0
3	20,1	27,4	2	5,9	4,2	19,7	29,9	1,6	5,3	4,3
4	20,0	29,8	2,1	7,8	5,3	22,3	32,9	2,1	7,6	6
г) $57 ZrF_4 \cdot 24 BaF_2 \cdot 10 CsF \cdot (5-x) LaF_3 \cdot 4 AlF_3 \cdot xFeF_3$										
1	17,2	17,0	1	1,1	1,1	17,5	18,6	1	1	1
2	18,3	21,9	1,4	2,7	2,2	18,7	23,1	1,3	2,2	2,0
3	19,1	26,9	1,5	5	3,5	18,9	29,4	1,4	5,3	4,2
4	20,1	28,1	1,7	7,2	4,8	20,3	30,4	1,7	6,6	5,3
5	20,0	30,9	2	10,2	6,7	19,9	30,5	1,7	8,1	6,4

Таким образом, полученные величины  $S_{4i}/S_{4a}$ ,  $S_{2i}/S_{2a}$  и  $S_i/S_a$  характеризуют изменение площадей двух сигналов и суммарного сигнала в зависимости от увеличения концентрации железа. Из сопоставления величин нормализованных площадей, полученных при различных температурах для стекол одинакового состава, видно, что усредненная относительная погрешность оценок содержания трехвалентного Fe составляет 8%.

Результаты, приведенные в таблице 5, показывают, что начиная с 3 мол% фторида железа выявляются различия в зависимости изменения приведенных площадей от концентрации фторида железа для цезий-содержащих и безцезиевых стекол. Из рис. 8 видно, что такие зависимости для сигнала с  $g=2,00$ , усредненные по измерениям при разных температурах, возрастают более интенсивно для цезий-содержащих стекол. Следует отметить, что при отсутствии изменений в соотношении валентных состояний железа рост площади спектра ЭПР  $Fe^{3+}$  происходит так же, как концентрации железа.



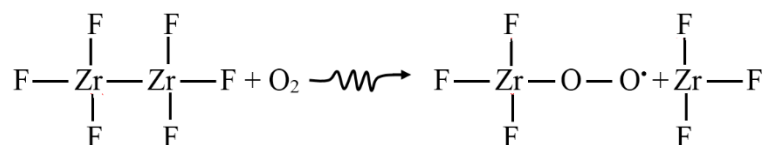
**Рис. 8. Зависимость приведенных величин  $S_{2i}/S_{2a}$  усредненных по двум температурам для сигнала ЭПР с  $g = 2,00$  от концентрации фторида железа**

В спектрах РПЦ фтороцирконатных стекол наряду с кислородным сигналом наблюдается сопоставляемый по интенсивности сигнал в области  $g = 1,86$  (рис. 9). При обогащении состава стекла ядрами изотопа циркония-91 на уровне 81% сигнал около  $g = 1,86$  ослабевает (рис. 10), а кислородный сигнал уширяется. Сигнал с  $g = 1,86$  в изотопическом обогащении стекла так уширяется, что перестает регистрироваться не только при 300 К, но и при 77 К (см. рис. 11).

Эти отмеченные факты согласуются с предположением, что неспаренный спин, возникающий в результате разрыва радиацией химической связи на d-орбитали циркония и при анизотропии сверхтонких взаимодействий с магнитным ядром из-за беспорядочной ориентации РПЦ линия ЭПР  $Zr^{3+}$  настолько уширяется, что становится ненаблюдаемой.

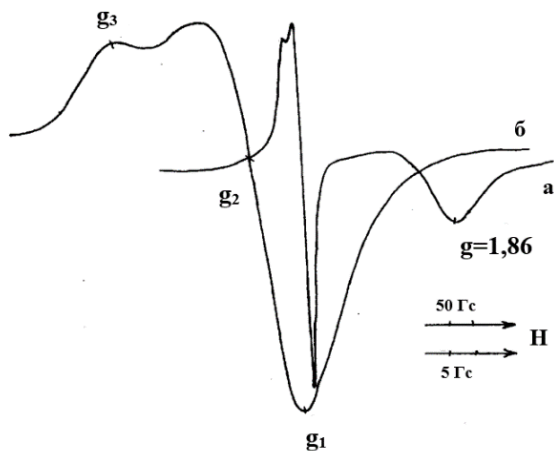
Аналогичная ситуация отмечается в оловосодержащих стеклах после изотопического обогащения магнитным ядром олова - 119, когда ненаблюдаемым становится сигнал РПЦ от олова в этих стеклах, регистрировавшиеся до того в них.

Подтверждением данному выводу служит зависимость интенсивности сигнала циркония от температуры образцов при регистрации спектров, которая растет с понижением температуры. Вероятный механизм образования РПЦ в ФЦС можно представить следующим образом:

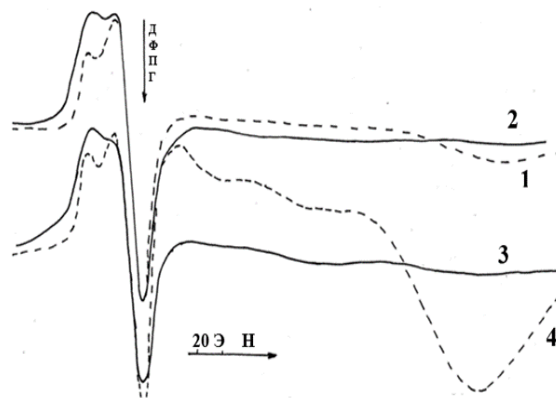


Нетрудно видеть, что в спектре ЭПР поликристалла  $BaF_2$ , облученного при 77 К, регистрируется хорошо известный сигнал  $V_k$  - центров, представляющий собой квазимолекулу. Если бы в спектре фтороцирконатного стекла наблюдалась бы одна линия в центре от двух крайних компонентов, то

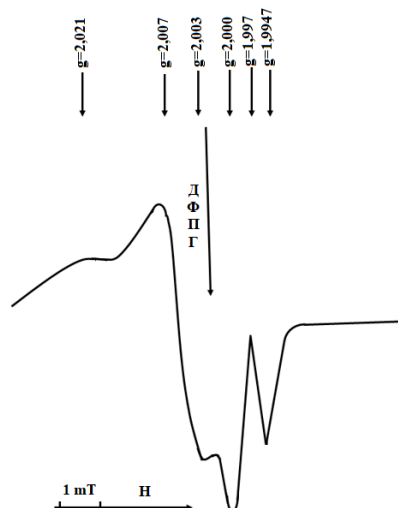
Этот триплет однозначно можно было бы связать со сверхтонким взаимодействием неспаренного спина с двумя эквивалентными ядерными спинами фтора ( $I(^{19}\text{F})=1/2$  распространённость 100 %).



**Рис. 9. Спектры ЭПР фтороцирконатного стекла, облученного дозой  $10^7$  Р при 300 К, записанные при двух развертках: а - крупномасштабной, б - мелкомасштабной**



**Рис. 10. Спектры ЭПР х-диапазона при 77 К гамма-облученных дозой  $10^8$  Р фтороцирконатных стекол базового состава  $57 \text{ ZrF}_4 \cdot 34 \text{ BaF}_2 \cdot 5 \text{ LaF}_3 \cdot 4 \text{ AlF}_3$  (мол. %): 1 и 4 - стекла, изготовленные из шихты с естественным содержанием изотопов в шихте; 2 и 3 - стекла, изготовленные из шихты, обогащенной магнитным изотопом  $^{91}\text{Zr}$  около 81% с ядерным спином  $J=5/2$**



**Рис. 11. Спектры ЭПР кварцевого стекла, полученного спеканием гелей, облученного гамма лучами  $10^7$  Р**

Таким образом, сравнение ЭПР-спектроскопических параметров фторидных кристаллов, поликристаллов и фтороцирконатных стекол

позволяет утверждать, что в фтороцирконатных стеклах, также как в кристаллах фторидов, индуцируются центры, обусловленные радикалами  $F_2^-$  и  $F^0$ .

В шестой главе «Исследование свойств гелей и стекол, синтезированных из коллоидных силикатных растворов» представлены результаты исследования формирования монолитных стеклообразных материалов золь-гель методом на основе кремнезольей. Если процесс образования структур распространится на весь объем рассеивающей системы, то система перейдет в особое состояние. В этом случае система будет иметь однородную высокую вязкость и будет обладать свойствами как твердого тела, так и жидкости. Для получения сигналов ЭПР образцы нагревали до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и облучали дозой  $10^8\text{ Р}$  в гамма-поле мощностью  $3000\text{ Р/сек}$ .

Видно, что у кварцевого стекла после облучения в спектрах ЭПР наблюдаются РПЦ:  $g_{\max}=1,997$  ( $\Delta H=3\text{ Э}$ ) и линии с  $g=1,9947$  ( $\Delta H=4\text{ Э}$ ) (рис. 11). Также наблюдаются РПЦ с  $g_{\text{cp}}=2,01$  ( $g_1=2,003$ ;  $g_2=2,007$ ;  $g_3=2,021$ ), обусловленные центрами  $\equiv Si - \dot{O}$  немостикового кислорода и  $\equiv Si - O - \dot{O}$  пероксидного радикала. Сопоставление результатов показывает, что в  $g$ -факторах центров немостикового кислорода и пероксидного радикала в значениях есть незначительные различия. Это может быть связано с особенностями структуры.

Однако, кроме этих сигналов наблюдается сигнал РПЦ с  $g=1,9947$ . Этот сигнал со значением  $g$ -фактора наблюдается в облученном в стеклообразном  $GeO_2$  и в кварцевых стеклах с примесью германия. Можно сказать, что в исследованных нами стеклах это связано с присутствием в исходных материалах неконтролируемой примеси германия. На основании этого можно сказать, что исследованные нами стекла связаны с наличием неконтролируемых примесей германия в тех же исходных материалах.

В таблице 6 приведены данные по влиянию термообработки в гамма-поле на спектры ЭПР, откуда видно, что интенсивность сигналов в 2—2.5 раза меньше, чем в термообработанных стеклах вне гамма-поля.

**Таблица 6**  
**Влияния термообработки в гамма поле на спектры ЭПР**

№	m (мг)	A (мм)	$K_{\text{усил}}$	J	$J_n/J_1$
$\gamma$ -поле	250	40	0,125	5	1
вне поля	250	90	0,125	11,25	2,25

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в структуре кварцевых стекол, полученных неорганическим золь-гель синтезом, под действием гамма излучения уменьшается число структурных дефектов, т.е. полученные золь-гель синтезом кварцевые стекла являются более бездефектными по сравнению с кварцевыми стеклами, полученными традиционным высокотемпературным синтезом.

Таким образом, на основе полученных результатов, нами предложен способ имитации природного аналога аметиста стеклом, синтезированным золь-гель методом. Предлагаемый нами способ относится к методам получения стеклообразных оптических ювелирных материалов.

При получении таких имитированных аметистов для индуцирования цвета и получения цветов используется ионизирующее излучение. Следует отметить, что спектры поглощения искусственных и природных аметистов схожи, наблюдаются линии поглощения в максимумах 270, 360, 540 и 950 нм которые обусловлены тем, что электронная структура природного кристаллического кварца и искусственного кварцевого стекла на основе  $\text{SiO}_2$  характеризуется близкими спектроскопическими параметрами. Состав разработанного нами искусственного имитатора аметиста приведен в таблице 7.

**Таблица 7**

**Состав разработанного искусственноимитатора аметиста**

$\text{SiO}_2$ , %	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	$\text{Na}_2\text{O}$ , %	$\text{K}_2\text{O}$ , %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	$\text{Li}_2\text{O}$ , %
96,95-99,775	0,1-0,5	0,01-1	0,01-1	0,005-0,05	0,1-0,5

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (DSc) на тему: «Ионообменные явления в стеклах» сделаны следующие выводы:

1. Впервые в силикатных стеклах К-8 обнаружено явление радиационно-ускоренной диффузии щелочных катионов в полевоздействия  $\gamma$ -облучения и экспериментально показана возможность использования радиационно-стимулированной диффузии для увеличения скорости ионообменного формирования волноводных слоев в стеклах.
2. Разработан новый способ получения волноводного слоя на основе силикатного стекла путем низкотемпературной термообработки стекла в поле гамма излучения в щелочном расплаве соли, в котором за счет радиационно-стимулированной диффузии происходит возрастание прироста показателя преломления, числа волноводных мод и глубины волноводных слоев.
3. Методом ЭПР- спектроскопии обнаружено, что в смешанных натриево-калиево-силикатных стеклах, полученных и традиционным высокотемпературным синтезом, и низкотемпературным ионообменным способом, доля ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации возрастает при увеличении содержания  $\text{K}_2\text{O}$  в стекле.
4. Установлено, что при ионообменном процессе повышение в составе щелочногерманатных стекол концентрации катионов  $\text{K}^+$  обуславливает структурное преобразование сетки германатного стекла, в результате которого количествопероксидных радикалов, находящихся в

октаэдрическом окружении германия, увеличивается, а число  $E'_{\text{Ge}}$ -центров, расположенных в тетраэдрическом окружении германия, уменьшается.

5. Показано, что в фосфатных стеклах при ионном обмене в расплаве соли  $\text{KNO}_3$  с малым содержанием серебра формируются радиационные парамагнитные центры  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2^+$ , наблюдаемые в стеклах, синтезированных традиционным высокотемпературным способом.
6. Разработано стеклообразное гранулированное удобрение на основе фосфатного стекла, содержащее пятиокись фосфора в качестве стеклообразователя, а также окислы калия, кальция и алюминия, отличающееся тем, что дополнительно содержит окислы бора, меди, кобальта и цинка для увеличения срока пролонгированного действия удобрения.
7. Впервые методом ЭПР во фтороцирконатных стеклах установлены радиационные парамагнитные, кислородные, циркониевые, фторные центры; показано что обнаруженные сигналы РПЦ перекисного радикала связаны с примесью кислорода.
8. Установлено, что присутствие ионов цезия во фтороцирконатных стеклах приводит к более равномерному распределению ионов железа, способствует переходу их в трехвалентное состояние, при этом комплексы ионов железа во фтороцирконатных стеклах имеют более высокую, чем в оксидных стеклах, симметрию.
9. Установлено, что в полученных золь-гель синтезом кварцевых стеклах, параметры наблюдаемых собственных радиационных парамагнитных центров близки к параметрам аналогичных центров в кварцевых стеклах, синтезированных высокотемпературным синтезом.
10. Разработан новый способ получения искусственного стеклообразного имитатора аметиста на основе синтеза стекла, обеспечивающий высокую производительность синтеза, дешевизну и экономичность продукции.
11. Разработан золь-гель метод синтеза монолитных оптических материалов из коммерчески доступного кремнезоля типа К-1, где формамид добавляли для контроля процесса сушки, которая осуществлялась путем добавления аммиачной воды к исходной смеси 25% щелочного раствора во время гелеобразования; полученные гели подвергались изотермической конвективной сушке при 20-60 °С, а для получения монолитных ксерогелей большого размера использовался метод, в завершающей стадии которого монолитный образец сушился в пористом порошке  $\text{SiO}_2$ .
12. Показано, что спеканием монолитных ксерогелей (силикогелей) при ~1000 °С, синтезированных вышеуказанным методом, возможно получение бездефектных, однородных кварцевых стекол и пористых (с общей пористостью до 60%) силикагелей с низким содержанием влаги и средним диаметром ~70 Å.

**SCIENTIFIC COUNCIL No.DSc.02/30.12.2019.FM/T.33.01 ON AWARD OF  
SCIENTIFIC DEGREES AT THE INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS**

---

**INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS  
SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

**ESHBEKOV AZAMKUL ANORBOEVICH**

**ION EXCHANGE PHENOMENA IN GLASSES**

**01.04.07- Condensed matter physics**

**DISSERTATION ABSTRACT  
of the doctor of science (DSC) on physical and mathematical sciences**

**Tashkent – 2024**



**The theme of the doctoral dissertation (DSc) was registered by the Supreme Attestation Commission of the Ministry of Higher Education, Science and Innovations of the Republic of Uzbekistan under number B2023.4.DSc/FM245**

The doctoral dissertation was carried out at the Institute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation was posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) languages on the website of the Scientific Council at [www.inp.uz](http://www.inp.uz) and on the website of “Ziyonet” Information and Educational portal at [www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz).

<b>Scientific consultant:</b>	<b>NuritdinovIzzatillo</b> doctor of physical and mathematical sciences, professor
<b>Official opponents:</b>	<b>Yuldashev Nosirjon Xaydarovich</b> doctor of physical and mathematical sciences, professor <b>Mussayeva Malika Anvarovna</b> doctor of physical and mathematical sciences, seniorresearcher <b>Jumayev Mustaqim Rofiyevich</b> doctor of physical and mathematical sciences, professor
<b>Leading organization:</b>	<b>Tashkent State Technical University named after IslamKarimov</b>

The defense of the dissertation will be held on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024, at \_\_\_ at the meeting of the Scientific Council No.DSc.02/30.12.2019.FM/T.33.01 at the Institute of Nuclear Physics (Address: INP, Ulugbek settlement, 100124 Tashkent city. tel. (+99871) 289-31-41; fax (+99871) 289-36-65; e-mail: [info@inp.uz](mailto:info@inp.uz)).

The doctoral dissertation can be looked through at the Information Resource Centre of the Institute of Nuclear Physics (registered under No. \_\_\_\_\_) Address: INP, Ulugbek settlement, 100124 Tashkent city. tel. (+99871) 289-31-19.

The abstract of dissertation was distributed on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024.  
(Registry record No. \_\_\_ dated “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2024).

**M.Yu.Tashmetov**

Chairman of the Scientific Council on award  
of Scientific degrees, D.Ph.-M.S., professor

**O.R.Tojiboyev**

Scientific secretary of the Scientific Council on award  
of Scientific degrees, PhD.ph.-m.s.,  
SeniorResearcher

**E.M.Tursunov**

Deputy Chairman of the Scientific seminar  
of the Scientific Council on award of Scientific degrees,  
D.Ph.-M.S., professor

## INTRODUCTION (annotation of doctoral (DSc) dissertation)

**The aim of the research** is to identify the patterns of formation of various types of glassy materials during ion-exchange and zol-gel synthesis, the creation and transformation of their own and impurity (including radiation) defect centers, improving the characteristics of synthesized materials and determining the possibilities of their practical use.

### **The tasks of the research:**

development of a method for the synthesis of ion-exchange layers on the surface of glass under conditions of exposure to a  $\gamma$ -radiation field and high temperature;

experimental study of valence-coordination changes in various glasses and radiation effects with their participation during low-temperature ion exchange  $\text{Na}^+_{\text{glass}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{melt}}$  using indicators (iron ions, germanium, etc.);

study of radiation centers in fluorozirconate glasses and determination of their nature;

development of ideas about the mechanism of induction of radiation centers in glasses from the position of radicals.

**The objects of the research** are quartz, silicate, germanate, phosphate, fluorozirconate glasses obtained by traditional high-temperature synthesis, as well as glasses synthesized by the zol-gel method and low-temperature ion exchange.

**The subject of the research** is the formation processes of quartz, alkali silicate, germanate, phosphate and fluorozirconate glasses during ion exchange synthesis and zol-gel synthesis, as well as the patterns of creation and transformation of intrinsic, impurity and radiation centers in these glasses.

### **The scientific novelty of the research** is as follows:

for the first time, the phenomenon of radiation-accelerated diffusion of alkali cations in the field of  $\gamma$ -irradiation was discovered in K-8 silicate glasses, and the possibility of using radiation-stimulated diffusion to increase the rate of ion-exchange formation of waveguide layers in glasses was experimentally shown.

it is shown that the partial rearrangement of the coordination state of germanium during ion exchange in germanate glasses is similar to the situation of a change in the state of iron ions observed in alkali silicate glasses.

it has been shown that in phosphate glasses, during ion exchange in a melt with a low silver content, the same radiation paramagnetic centers ( $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ) are formed that are formed in glasses of the same composition synthesized by the traditional high-temperature method;

it was determined that the structure of networks of quartz glasses obtained by the zol-gel method and the traditional high-temperature method are similar, which causes the formation of identical intrinsic and impurity radiation centers in their structures;

the EPR method was the first to establish radiation paramagnetic oxygen, zirconium, and fluorine centers in fluorozirconate glasses; it is shown that the detected signals from the radiation paramagnetic centers of the peroxide radical are associated with oxygen impurities;

it has been established that the presence of cesium ions in fluorozirconate glasses leads to a more uniform distribution of iron ions and promotes their transition to the trivalent state, while the complexes of iron ions in fluorozirconate glasses have higher symmetry than in oxide glasses.

**Implementation of the research results.** Based on scientific results on the study of ion exchange phenomena in glasses:

the possibility of obtaining monolithic porous xerogels and quartz glasses from silica zols, characterized by high homogeneity and transparency in the visible and UV spectral ranges, has been used by foreign researchers (references in international scientific journals: *Glass Physics and Chemistry* 2003, 29, 513–515; *Physics and Chemistry*, Vol. 30, No. 1, 2004, pp. 107-108; *Glass Physics and Chemistry*. 25, No. 181-190. The use of the results made it possible to develop a number of new promising methods for obtaining organic-inorganic and inorganic nanohybrids and xerogels with technically valuable photophysical, photochemical and electrochemical properties;

the method of convective drying of monolithic silica gels, applied at the final stage of the synthesis of quartz glasses with high porosity, the developed zol-gel synthesis method and the production of defect-free, homogeneous silica gels with low moisture content, having a total porosity of up to 60% and an average diameter of  $\sim 70$  Å, was used in Samarkand State University within the framework of the fundamental project F-OT-F7-84 “Theoretical foundations of the synthesis of gas-sensitive materials for a new generation of chemical sensors” (letter from Samarkand State University named after Sharof Rashidov No. 10-5590 dated 10/27/2023). Scientific results were used for the synthesis of gas-sensitive materials;

the effect of reducing the number of defects, changing the structure and composition of the surface layers of thermoradiation-treated quartz glass samples obtained by the zol-gel method was used at Samarkand State University within the framework of the fundamental project F-OT-F7-84 “Theoretical foundations of the synthesis of gas-sensitive materials for a new generation of chemical sensors” (letter from Samarkand State University named after Sharof Rashidov 10-5590 dated 10/27/2023). The scientific result was used to reduce the defectiveness of gas-sensitive materials synthesized for new generation chemical sensors;

the results of a study of zol-gel synthesis of glasses using commercially available zols of SiO<sub>2</sub> particles, in which the zol is destabilized to change the acidity of the medium, which leads to aggregation of SiO<sub>2</sub> particles and their subsequent condensation, giving a silica gel, were used in the textbook: Evstropev S.K., Nikonorov N.V. *Liquid methods for obtaining optical nanomaterials*. Textbook. – St. Petersburg: ITMO University, 2018. – 84 p. The textbook is recommended by the federal educational and methodological association in the higher education system of the Russian Federation for an enlarged group of specialties and areas of training 12.00.00 Photonics, instrument engineering, optical and biotechnical systems and technologies, for the implementation of educational programs of higher education master's degree in the direction 12.04.03 “Photonics and optoinformatics”

when studying the discipline “Physical foundations of nanotechnologies of photonics and optoinformatics”, protocol No. 3 dated December 05, 2017;

glassy fertilizer of prolonged action based on phosphate glass (registered by the State Committee for Inventions and Discoveries at the State Committee for Science and Technology of the USSR A.S. No. 1742276. dated 02.22.1992. Bulletin No. 23), was developed, characterized in that, in order to increase the period of prolonged action of the fertilizer and improving its agrochemical properties, it additionally contains oxides of boron, copper, cobalt and zinc.

**The structure and volume of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 184 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; I part)**

1. Евстропьев С.К., Никаноров Н.В., Салимов Ш.К., Эшбеков А.А., Юдин Д.М. Спектры ЭПР щелочносиликатных стекол, подвергнутых ионному обмену и  $\gamma$ -облучению // Физика и химия стекла (Glass Physics and Chemistry). – Россия, 1991. Т.17. – № 1. – С.126-129 (№3. Scopus; IF=0,465).
2. Евстропьев С.К., Климов А.В., Мазурина Е.К., Петровский Г.Т., Салимов Ш.К., Смирнов Н.В., Шашкин В.С., Эшбеков А.А., Юдин Д.М. Свойства стеклообразных материалов, полученных на основе кремнезоля // Физика и химия стекла. – Россия, 1994. Т. 20. – №2. – С. 252-260 (№3. Scopus; IF=0,465).
3. Эшбеков А.А., Рахимов О., Султонов А.А. Ишқорли силикат шиша сифатини аниқлаш // Me'morchilik va qurilish muammolari. – Самарқанд, 2007. – Б.50-53 (18.00.00. №2).
4. Eshbekov A.A. Fosfat shishalardan sanoatda va qishloq xo'jaligida foydalanish // SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. – Samarqand, 2010. – № 1(59). – P. 47-49 (01.00.00. №2).
5. Eshbekov A.A. Silikat shishalarning ionlari almashtirilgan qatlamlari xususiyatlarini o'rganish // SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. – Samarqand, 2010. – №3. – В.39-42 (01.00.00. №2).
6. Эшбеков А.А., Рахимов О. Diffuziya qilingan germanat shishalar tuzilishining o'zgarishini o'rganish // Me'morchilik va qurilish muammolari. – Samarqand, 2013. – №2. – В. 48-50 (18.00.00. №2).
7. Эшбеков А.А., Арзикулов Э.У. Исследование спектральных характеристик ксерогелей и стекол, модифицированных ионами  $Co^{2+}$  // SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. – Samarqand, 2016. – № 1 (95). – В.78-81 (01.00.00. №2).
8. Арзикулов Э.У., Исаев И.Х., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Сафаров О.Ж. Ускоренный процесс переобразования волноводных слоев на основе силикатного стекла // SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. – Samarqand, 2021. – № 1(125). – В.147-154.
9. Nuritdinov I., Eshbekov A.A., Tuymenov B.N. Formation of Waveguide Layers on the Surface of K8 Glass Produced by Thermoradiation Ion Exchange // Glass Physics and Chemistry, 2023. Vol. 49. No.3. –P.281-287 (№1.Web of Science; IF=0,7).
10. А.С. №1742276. Стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла // Исаев И.Х., Амосов А.В., Хашимов Ф.Х., Дуботовко О.Е., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т., Степанчук В.Н., Эшбеков А.А., Джураев Н.Дж., Муминов К.М. // Б.И.-23.06.1992. – №3.

## II бўлим (II часть; II part)

11. Икрамов Г.И., Исаев И.Х., Евстропьев С.К., Петровский Г.Т., Салимов Ш.К., Эшбеков А.А. Диффузионные напряжения в ионообменных щелочносиликатных стеклах // “Радиационная физика твердого тела”: тезисы докладов I Региональной конференции республик Средней Азии и Казахстана. Ч.1. – Самарканд, 1991. 21-23 мая.– С. 16-17.

12. Эшбеков А.А. Структурные изменения в ионообменном щелочногерманатном стекле // “Замонавий физика ва астрономия муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари. – Қарши, 2005. 20 май.– Б. 160-161.

13. Эшбеков А.А., Хакимов Т.М. Изучение спектральных характеристик ксерогелей и стекол, легированных ионами  $Co^{2+}$ // III Международная конференция по молекулярной спектроскопии. – Самарканд, 2006. 29-31 мая. – С.109-110.

14. Эшбеков А.А., Касимов Н.А., Урунов И.О. Расчёт радиационных центров в стеклах // “Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития”: Материалы междунаучн.-техн. конф.– Навои: ISTIQLOL, 2008. 29-30 сентября. – С. 327-329.

15. Эшбеков А.А., Урунов И.О. Структурные микронапряжения в щелочносиликатном стекле // “Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития”: Материалы междунаучн.-техн. конф. – Навои: ISTIQLOL, 2008. 29-30 сентября. – С. 163-164.

16. Арзикулов Э.У., Эшбеков А.А. Шишасимон материаллардан саноатда ва кишлок хўжалигида фойдаланиш истиқболлари // “Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари” мавзусидаги Республика конференцияси тезислари.– Самарканд, 2009. 11-12 декабрь. – Б. 113-114.

17. Эшбеков А.А., Рахимов О., Сражев С., Эшбеков А. Практическое использование радиационных эффектов в оксидных стеклах // “Замонавий физиканинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси.– Бухоро, 2012. 30 ноябр – 01 декабр. – Б. 112-113.

18. Эшбеков А.А., Рахимов О., Жўраев Б. Золь-гель усулида шишасимон материаллар олиш // “Архитектура ва қурилиш соҳаларида инновацион технологияларни қўллаш истиқболлари” мавзусидаги Халқаро илмий-техник конференцияси материаллари. – Самарканд, 2016. 27-28 май.– Б. 73-74.

19. Eshbekov A.A., U.Ashirov. Noorganik zol-gel usulida siuntez qilingan kvarts shishalarga termoradiatsion ishlov berish ta'sirini o'rganish // “Современные проблемы физики конденсированного состояния”: Тезисы докладов респ. научн. конф.– Бухара, 2016. 12-14 апреля. II том. – С. 32-34.

20. Эшбеков А.А. Золь-гель усулида олинган кварц шишаларга терморрадиациянинг таъсирини ўрганиш // “Архитектура ва қурилиш соҳаларида инновацион технологияларни қўллаш истиқболлари” мавзусидаги Халқаро илмий-техник конференция материаллари. К. 5. –Самарканд, 2016. 27-28 май. – Б. 32-33.

21. Eshbekov A.A., Nasimov A.M., Tashpulatov Kh.Sh. Synthesis of water soluble QDS and its immobilization in the Sol-Gel matrix // “Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред”: V Межд. конф.– Самарканд, 2016. 22-24 сентября. – С. 67.

22. Eshbekov A.A., Tashpulatov Kh.Sh. Organically modified silicate based fluorescent gas sensors // “Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред”: V Межд. конф.– Самарканд, 2016. 22-24 сентября. – С. 69.

23. Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Сафаров О.И., Махмаражабов М.Х. Исследование железосодержащих фторцирконатных стекол по спектрам ЭПР // “Интеграция образования, науки и производства”: Материалы респ. науч.-практ. конф.– Карши, 2020. 23-24 апреля. – С.321-322.

24. Eshbekov A.A., Tuymanov B.N., Zoirov S.X., Usanov R.M. Структурные изменения в германатных стеклах при низкотемпературным синтезе / “Science and Education” Scientific Journal. Proceedings of Second Conference 27 may 2020. Part 1. – P. 191-193.

25. Исаев И.Х., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Шаропов Х. Получение волноводов под действием гамма-поля на основе силикатного стекла // Modern Problems of Physics: Proceedings of the VII International Conference. –Dushanbe, Tajikistan, 2020. October 9-10. – P.106-108.

26. Эшбеков А.А., Исламов А. Х., Туйманов Б., Зоиров С., Шаропов Х. Радиационные эффекты в оксидных стеклах, полученных золь-гель синтезом // “Ядерная физика и ядерные технологии”: VI Респ. конф. молодых физиков. – Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2020. 1-2 декабря. – С.290-294.

27. Эшбеков А.А., Туйманов Б., Шарипов Ш. Формирование волноводных слоев на основе силикатного стекла // “Тенденции развития физики конденсированных сред”: Материалы Международной научной конференции. – Фергана, 2021. 25 май. – С. 22-25.

28. Нуриддинов И., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Зойиров С., Сафаров О. Исследование влияния радиации на формирование волноводов в силикатном стекле // “Проблемы фотоники и перспективы развития”: Материалы Респ. научн.-практ. конф.– Ургенч, 2022. 27-28-мая. – С.6-8.

29. Нуриддинов И., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Зойиров С., Шарипов Ш. Исследование силикатных стекол, полученных низкотемпературным ионным обменом // “Проблемы фотоники и перспективы развития”: Материалы Респ. научн.-практ. конф. – Ургенч, 2022. 27-28-мая. – С. 211-215.

30. Nuritdinov I., Eshbekov A.A., Tuymanov B.N., Zoirov S. Ionlari almashgan silikat shishalarda optik yutilishlarni tekshirish // “Yangi turdagi muqobil energiya manbalaridan foydalanishning innovatsion yechimlari va ulardan foydalanishda energiyatejamkor qurilmalarni qo‘llash” mavzusidagi Respublika miqyosidagi ilmiy va ilmiy-texnik anjuman. – Andijon, 2022. 29-aprel.– B.324-326.

31. Нуриддинов И., Назаров АХ., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н. Влияние ионно-обменной обработки на структуру силикатного стекла  $50\text{SiO}_2+20\text{MnO}_2+20\text{K}_2\text{O}+6\text{SnO}_2+4\text{CaO}$  // “Наука и инновации”: Сборник

научных трудов Международной научной конференции молодых ученых, – Ташкент, 2022. 20 октября. – С. 344-346.

32. Нуритдинов И., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н. Исследование влияния  $\gamma$ - излучения на ионообменные силикатные стекла состава  $47\text{SiO}_2 + 23\text{MnO}_2 + 20\text{K}_2\text{O} + 6\text{SnO}_2 + 4\text{CaO}$  // “Kondensirlangan moddalar va muhandislik fizikasi muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari. – Samarqand, 2022. 25-26-noyabr. – В. 110-112.

33. Нуритдинов И., Эшбеков А.А., Гуломов Г. Радиационно-парамагнитные центры в фтороцирконатных стеклах // “Современные тенденции развития физики полупроводников: достижения, проблемы и перспективы”: Сборник материалов II Межд. научн. конф. – Ташкент, 2022. 27-28 декабря. – С.179-182.

34. Нуритдинов И., Эшбеков А.А. Серебро в ионообменных силикофосфатных стеклах // “Современные проблемы физики конденсированного состояния”: Материалы научн. конф. – Бухара: Бухоро нашр, 2024. 29 февраля – 1 марта. – С. 60-63.

35. Нуритдинов И., Эшбеков А.А. Связь стимулированных радиацией изменений оптических параметров с конфигурационными диаграммами // “Современные проблемы физики конденсированного состояния”: Материалы научной конференции. – Бухара: Бухоро нашр, 2024. 29 февраля – 1 марта. – С. 58-60.

Ilmiy maslahatchi

I.Nuritdinov

Izlanuvchi

A.A.Eshbekov