

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И  
ИННОВАЦИЙ  
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи  
УДК 666.11.01:666.12.01

**ЭШБЕКОВ АЪЗАМКУЛ АНОРБОЕВИЧ**

**ИОНООБМЕННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ**

**01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук (DSc)

**Научный консультант:** доктор физико-математических наук,  
профессор Нуритдинов И.

Ташкент – 2024



## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....  | 7  |
| <b>ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ СТЕКОЛ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНОГО МАТЕРИАЛА)</b> ..... | 23 |
| §1.1. Природа нерегулярных центров в твердых телах.....  | 23 |
| §1.2. Представление об электронно-дырочных центрах и радикалах в стеклах .....                               | 25 |
| §1.3. Технологические методы получения стеклообразных волноводов .....                                       | 34 |
| §1.3.1. Создание волноводов в низкотемпературном ионном обмене   | 38 |
| §1.4. Общие понятия о координационно-валентных состояниях ионов железа в стеклах .....                       | 43 |
| §1.5. Спектральные свойства стекол, содержащих благородные металлы .....                                     | 47 |
| §1.6. Фторцирконатные стекла.....  | 51 |
| §1.7. Золь-гель метод синтеза кварцевых стекол.....  | 53 |
| §1.7.1. Определения терминов, применяемых в золь-гель синтезе....  | 54 |
| §1.7.2. Гидролиз и поликонденсация.....  | 56 |
| §1.7.3. Литье и гелеобразование.....   | 57 |
| §1.7.4. Созревание и сушка.....  | 58 |
| §1.7.5. Спекание .....   | 59 |
| Выводы по первой главе.....  | 60 |
| <b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ</b> .....  | 61 |
| §2.1. Способы синтеза объектов исследования .....  | 61 |
| §2.1.1. Формирование гелей и стекол из коллоидных силикатных растворов .....                                 | 61 |
| §2.1.2. Синтез гелей и стекол из кремнезоля .....  | 61 |

|   |           |
|---|-----------|
| §2.1.3. Синтез натриево-кальциево-силикатных стекол .....   | 62        |
| §2.1.4. Синтез щелочно-германатных стекол .....   | 62        |
| §2.1.5. Силико-фосфатное стекло .....   | 62        |
| §2.1.6. Фтороцирконатные стекла .....   | 63        |
| §2.1.7. Щелочно-силикатные стекла .....   | 64        |
| §2.1.8. Стекло К-8.....   | 64        |
| §2.2. Экспериментальное оборудование для измерений и облучений..  | 65        |
| §2.2.1. Измерение спектров ЭПР и ЯМР .....  | 65        |
| §2.2.2. Измерение спектров поглощения обработанных и<br>необработанных в щелочных солях образцов .....  | 66        |
| §2.2.3. Регистрация радиолюминесценции и фотолюминесценции ...  | 67        |
| §2.2.4. Условия термической и терморadiационной обработки<br>образцов .....   | 67        |
| §2.3. Экспериментальное определение характеристик волноводов<br>(показателя преломления) .....  | 68        |
| Выводы по второй главе.....   | 71        |
| <b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ<br/>СЛОЕВ СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ .....</b>   | <b>72</b> |
| §3.1. Терморadiационный способ ускоренного образования<br>волноводных слоев .....   | 72        |
| §3.2. Координационные изменения ионов железа в силикатном<br>стекле, синтезированном традиционным высокотемпературным<br>методом .....  | 75        |
| §3.3. Валентно-конфигурационные изменения ионов $Fe^{3+}$ в<br>щелочносиликатных стеклах при низкотемпературном ионном<br>обмене $Na_{ст}^+ \leftrightarrow K_{расп}^+$ ..... | 77        |
| §3.4. Изучение гамма – облученных ионообменных<br>щелочносиликатных стекол .....  | 80        |
| §3.5. Валентно-конфигурационные изменения в германатных стеклах   |           |

|   |            |
|---|------------|
| при низкотемпературном ионном обмене .....  | 83         |
| Выводы по третьей главе .....   | 86         |
| <b>ГЛАВА 4. ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ .....</b>   | <b>88</b>  |
| §4.1. Ионообменное фосфатное стекло .....   | 88         |
| §4.2. Серебро в ионообменных фосфатных стеклах .....  | 88         |
| §4.3. Стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла .....   | 96         |
| Выводы по четвертой главе .....   | 99         |
| <b>ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФТОРОЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ .....</b>  | <b>100</b> |
| §5.1. Железосодержащие фтороцирконатные стекла .....  | 100        |
| §5.2. Индуцированные радиацией парамагнитные центры во фтороцирконатных стеклах.....                          | 106        |
| §5.2.1. Кислородные радиационные парамагнитные центры .....   | 106        |
| §5.2.2. Циркониевые радиационные парамагнитные центры .....   | 116        |
| §5.2.3. Фторные радиационные парамагнитные центры .....   | 120        |
| §5.3. Связь стимулированных радиацией изменений оптических параметров с конфигурационным диаграммами .....    | 128        |
| Выводы по пятой главе .....   | 134        |
| <b>ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕЛЕЙ И СТЕКОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ .....</b> | <b>136</b> |
| §6.1. Стеклообразные материалы, синтезированные на основе кремнезоля .....                                    | 136        |
| §6.2. Способ получения стеклообразного имитатора аметиста .....   | 144        |
| Выводы по шестой главе .....  | 148        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>   | <b>149</b> |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>   | <b>152</b> |

|   |     |
|---|-----|
| СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ,<br>СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ ..... | 182 |
|---|-----|

## ВВЕДЕНИЕ

**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 последующий перевод 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 самой быстродействующей ЭВМ 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 свойств 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 годы, 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 Узбекистана № 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 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

---

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



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 приоритетными 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 (Т.Г.Giallorenzi, Е.Л.West, R.Kirk, R.Glinter, В.А.Andrews), американские (S.S.Kistler, G.Steward, С.А.Millar, Р.Madasamy, М.М.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) и другие специалисты.

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 находятся в сильной зависимости 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.

**Задач 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** являются процессы формирования кварцевых, щелочносиликатных, германатных, фосфатных и фторцирконатных 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 гамма-поле и без гамма-поля, полученные золь-гель синтезом кварцевых стекол, метод резонансного возбуждения волноводных мод, методы оптической (поглощение, фото- и радиолоюминесценция), 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 щелочногерманатных стекол концентрации катионов  $K^+$  обуславливает структурное преобразование сетки германатного стекла, в результате которого количество пероксидных радикалов, находящихся в октаэдрическом окружении германия, увеличивается, а число  $E'_{Ge}$ - 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  $PO_4^{2-}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ag^0$ ,  $Ag_2^+$ , наблюдаемые 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, отличающееся 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 SiO<sub>2</sub>;

показано, что спеканием монолитных ксерогелей (силикогелей) нагревом до  $\sim 1000$  °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  $\sim 70$  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 наногбридов 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 разработанным золь-гель способом 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 им. Шарафа Рашидова 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 терморационно обработанных образцов кварцевых стекол, полученных золь-гель методом, использован в Самаркандском государственном университете им. Шарофа Рашидова 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 котором 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 10 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 и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 184 страницы.

**Список опубликованных работ:**

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). – Российская академия наук, 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. – Российская академия наук, 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 // Ме'morchilik va qurilish muammolari. –Самарқанд давлат меъморчилик-қурилиш институти, 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 davlat universiteti, 2010. –№ 1(59). – pp.47-49 (01.00.00. №2)
5. Eshbekov A.A. Silikat shishalarning ionlari almashtirilgan qatlamlari xususiyatlarini o'rganish // SamDU ilmiy tadqiqotlar axborotnomasi. – Samarqand davlat universiteti, 2010. – №3. – В.39-42 (01.00.00. №2)
6. Эшбеков А.А., Рахимов О. Diffuziya qilingan germanat shishalar tuzilishining o'zgarishini o'rganish // Ме'morchilik va qurilish muammolari. – Самарқанд давлат меъморчилик-қурилиш институти, 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 davlat universiteti, 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 davlat universiteti, 2021. – № 1(125). – С.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. – pp.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.
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 21-23 мая 1991. Ч.1. – Самарканд, 1991. – С. 16-17.
12. Эшбеков А.А. Структурные изменения в ионообменном щелочногерманатном стекле // «Замонавий физика ва астрономия муаммолари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари, 2005 й. 20 май. – Қарши давлат университети, 2005. – 160-161б.
13. Эшбеков А.А., Хакимов Т.М. Изучение спектральных характеристик ксерогелей и стекол, легированных ионами  $Co^{2+}$  // III международная конференция по молекулярной спектроскопии: Тез. докл. межд. конф. 29-

- 31 мая 2006. – Самаркандский государственный университет, 2006.– С.109-110.
14. Эшбеков А.А., Касимов Н.А., Урунов И.О. Расчёт ралиционных центров в стеклах // «Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития»: Материалы межд. научн.-техн. конф. «ISTIQLOL» 29-30 сентября 2008. – Навоинский горно-металлургический институт, 2008. – 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 межд. научн.-техн. конф. «ISTIQLOL» 29-30 сентября 2008. – Навоинский горно-металлургический институт, 2008. –С. 163-164.
16. Арзикулов Э.У., Эшбеков А.А. Шишасимон материаллардан саноатда ва қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари // Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари: Республика конференцияси тезислари. 11-12 декабрь, 2009. – Самарканд, 2009. – 113-114 б.
17. Эшбеков А.А., Рахимов О., Сражев С., Эшбеков А. Практическое использование радиационных эффектов в оксидных стеклах // Замонавий физиканинг долзарб муаммолари: Республика илмий-амалий конференцияси. Материаллар тўплами, 2012 йил 30 ноябр-01декабр. – Бухоро, 2012. – 112-113 б..
18. Эшбеков А.А., Рахимов О., Жўраев Б. Золь-гель усулида шишасимон материаллар олиш // Архитектура ва қурилиш соҳаларида инновацион технологияларни қўллаш истиқболлари: Халқаро илмий-техник конференцияси материаллари, 2016 й. 27-28 май. – Самарқанд, 2016. – 73-74 б.
19. Eshbekov A.A., U.Ashirov. Noorganik zol-gel usulida siuntez qilingan kvars shishalarga termoradiatsion ishlov berish ta'sirini o'rganish // Современные проблемы физики конденсированного состояния: Тезисы

докладов Респ. научн. конф. 12-14 апреля 2016. II том. – Бухара, 2016. – С. 32-34.

20. Эшбеков А.А. Золь-гель усулида олинган кварц шишаларга терморрадиациянинг таъсирини ўрганиш // Архитектура ва қурилиш соҳаларида инновацион технологияларни қўллаш истиқболлари: халқаро илмий-техник конференция материаллари. 2016 йил 27-28 май. Книга 5. –Самарқанд, 2016. – 32-33 б..
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 спектро-скопии конденсированных сред: V Межд. конф. 22-24 сентября 2016. Тез. докл. – Самарқанд, 2016. – С. 67.
22. Eshbekov A.A., Tashpulatov Kh.Sh. Organically modified silicate based fluorescent gas sensors // Актуальные проблемы молекулярной спектро-скопии конденсированных сред: V Межд. конф. 22-24 сентября 2016. Тез. докл. – Самарқанд, 2016. – 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: Респ. науч.-практ. конф. Сб. Материалов, 23-24 апреля 2020. – Карши, 2020. – С.321-322
24. Eshbekov A.A., Tuymenov 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. – pp. 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, October 9-10, 2020. –Dushanbe, Tajikistan, 2020. – 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, 1-2 декабря 2020. – Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2020. – 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, 25 май, 2021. – Фергана, 2021. – 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. 27-28-мая 2022. – Ургенч, 2022. – 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. 27-28-мая 2022. – Ургенч, 2022. – 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 innavatsion yechimlari va ulardan foydalanishda energiyatejamkor qurilmalarni qo'llash: respublika miqyosidagi ilmiy va ilmiy-texnik anjuman. 29-aprel 2022. – Andijon, 2022. –324-326 b.
31. Нуритдинов 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: Международная научная конференция молодых ученых, сборник научных трудов: 20 октября, 2022. – Ташкент, 2022. – 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: Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari, 2022 yil 25-26 noyabr. – Samarqand, 2022. – 110-112 b.

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. 27-28 декабря 2022. – Ташкент, 2022. –С.179-182.
34. Нуритдинов И., Эшбеков А.А. Серебро в ионообменных силико-фосфатных стеклах // Современные проблемы физики конденсированного состояния: Материалы научн. конф. 29 февраля -1 марта, 2024. – Бухара: “Бухоро нашр“, 2024. – 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, 29 февраля -1 марта, 2024. –Бухара: “Бухоро нашр“, 2024. – С. 58-60.

# ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВ СТЕКОЛ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНОГО МАТЕРИАЛА)

## § 1.1. Природа нерегулярных центров в твердых телах

Концентрация дефектов в стекле при термодинамическом равновесии определяется формулой Больцмана. Рассмотрим [1;с.35-38] как упрощенно выводится формула для числа нерегулярных узлов по отношению к регулярным, исходя из свободной энергии. Внутренняя энергия всей системы складывается из энергии построения регулярных узлов  $U_p$  и дополнительной энергии  $nW$ , вносимой нерегулярными центрами по  $W$  от каждого, т.е.

$$U = U_p + nW \quad (1.1)$$

Обычно значения энергий образования нерегулярных центров по порядку величины находятся около 1эВ. Энтропия системы состоит из двух членов - тепловой  $S_T$  и конфигурационной  $S_K$ . Используя приближение Дебая для высоких температур, тепловую энтропию можно записать в виде

$$S_T = 3(N - n)R \ln \left( \frac{kT}{h\nu_N} \right) + 3nk \ln \left( \frac{kT}{k\nu_n} \right), \quad (1.2)$$

причем частота  $\nu_N$  колебаний атомов в регулярных узлах больше, чем в нерегулярных  $\nu_n$ , так как в нерегулярностях атомы увязаны обычно слабее, чем в регулярных звеньях. Часть атомов, находящаяся в соседстве с нерегулярными позициями, имеет иную частоту колебаний, чем  $\nu_N$ , и в данном приближении не рассматривается. В (1.2)  $R$  – постоянная Ридберга,  $R = 10\,973\,731,568\,160(21) \text{ м}^{-1}$ .

Второй энтропийный член определяется числом возможных способов размещения нерегулярных центров среди регулярных узлов

$$S_K = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (1.3)$$

и преобразуется с использованием формулы Стирлинга для больших  $x$  в более простую формулу

$$S_K = [N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n]. \quad (1.4)$$

В условиях равновесия при температуре  $T_g$  минимум свободной энергии в зависимости от числа нерегулярных узлов будет определяться равенством  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ . Дифференцируя с включением всех выписанных слагаемых и учитывая соотношение  $n \ll W$ , получаем уравнение

$$W - 3kT \ln \frac{v_N}{v_n} + RT \ln \frac{n}{N} = 0. \quad (1.5)$$

Потенцируя (1.5) находим

$$\frac{n}{N} = \left(\frac{v_N}{v_n}\right)^3 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right). \quad (1.6)$$

Предэкспоненциальный множитель связан с различиями в частотах колебаний атомов в регулярных и нерегулярных позициях. Его показатель степени связан со степенями свободы атомов в рассматриваемых центрах и в общем случае не равен трем, а зависит от их координационных чисел. Для дефектов, связанных с образованием вакансий, может наблюдаться значительное уменьшение частоты колебаний  $v_n$  по сравнению с  $v_N$ , тогда предэкспоненциальный множитель будет значительно больше единицы. Для дефектов, обусловленных только смещением атомов из регулярных позиций, предэкспоненциальный множитель обычно меньше, а значение  $W$  больше, чем для вакансий, и их относительное количество оказывается незначительным.

Механизм образования нерегулярных центров имеет термофлуктуационный характер. Уравнение кинетики образования радиационных центров имеет вид:

$$\frac{dp}{dt} = \gamma(n - N) - \tau\rho \quad (1.7)$$

где  $\rho(t)$  - концентрация радиационных центров, введенных излучением, так что  $\rho(0) = 0$ ;

$n$  - концентрация нерегулярных узлов (дефектов) материала, на которых образуются РЦ.

$\gamma$  и  $\tau$  - кинетические коэффициенты, характеризующие процессы образования и рекомбинации РЦ.

При насыщении, при постоянстве концентрации радиационных



центров, т.е.

$\frac{d\rho}{dt} = 0$  из (1.7) имеем в  $\rho = \frac{n}{1+\tau/\gamma}$ . Когда между вероятностями рекомбинации и образования РЦ реализуется соотношение  $\tau \ll \gamma$ , все нерегулярные узлы преобразуются в РЦ, либо  $\rho = n$ .

Воздействие радиации при синтезе материалов должно ускорять химические реакции за счет индуцирования неустойчивых радикалов в шихте [1;с.35-38]. Оно может также оказывать влияние на окислительно-восстановительное равновесие примесей переменной валентности, меняя соотношение их концентрации и распределения их по фазам в гетерогенных системах, а в некоторых случаях - приводит к специфическим терморadiационным эффектам, вызывавшим у материалов изменения их свойств.

## **§ 1.2. Представления об электронно-дырочных центрах и радикалах в стеклах**

Предполагается, что в результате воздействия радиации на стекла образуются два вида радиационных центров, отличающихся своим зарядом. F - центр [2;с.16-33] представляет собой электрон, локализованный на отрицательной ионной вакансии. Негативным отображением F - центра является V - центр, в котором роль электрона выполняет дырка, локализуемая на атомах, имеющих по сравнению с другими элементами структуры, меньшее сродство к электрону (кислород, железо, двухвалентный марганец и др).

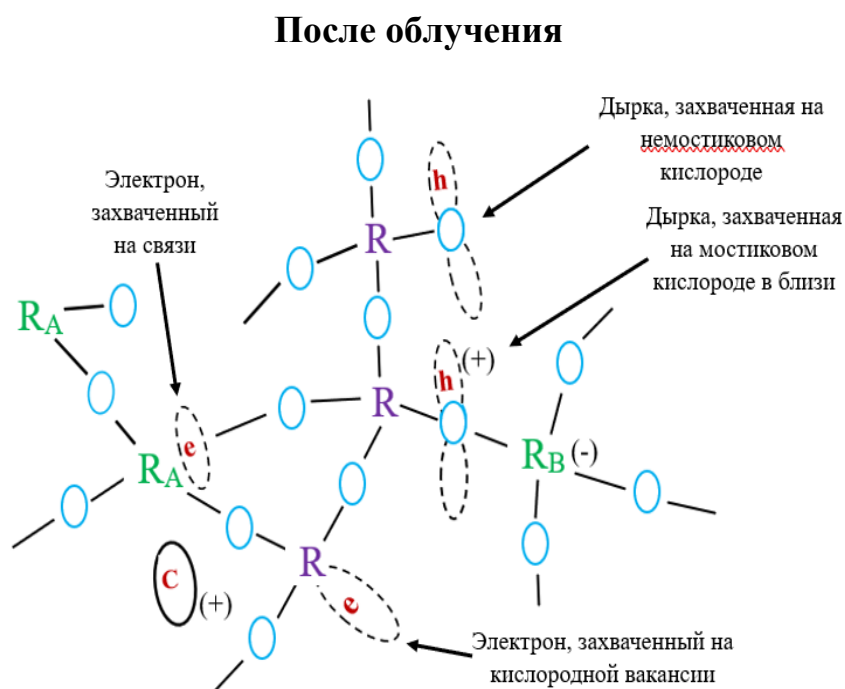
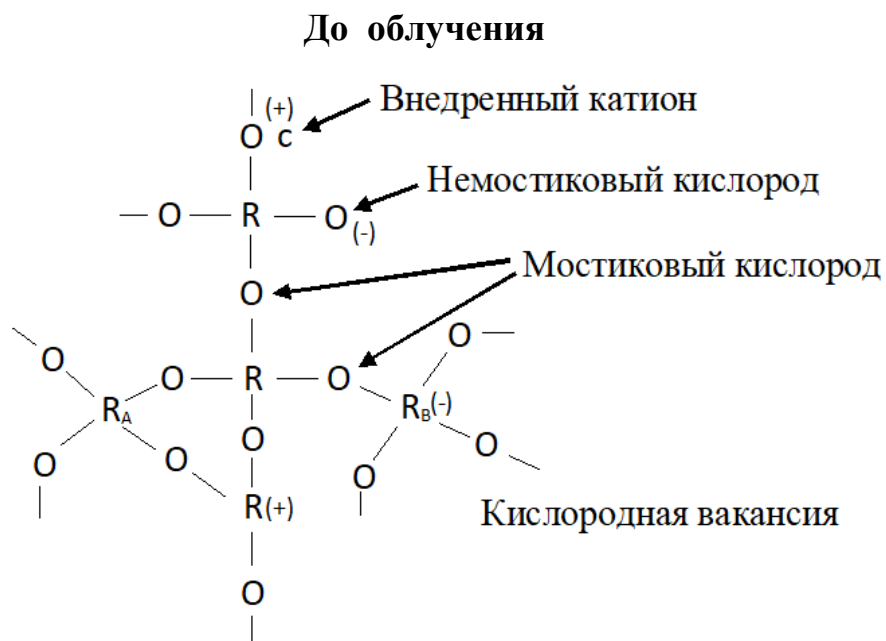
Согласно электронно-дырочному механизму образования радиационных центров в стеклах существуют ловушки, способные захватывать электроны и дырки [3;с.27-35. 4;с.46-49. 5;с.1664-1674. 6;с.3495-3497. 7;с.158-162. 8;с.45]. На рисунке 1.1 [7;с.158-162] показано схематичное изображение беспорядочной сетки оксидного стекла, содержащей атомы

сеткообразователи, ковалентно связанные с атомами кислорода. В том случае, когда сеткообразователи  $R$ ,  $R_A$ ,  $R_B$  окружены четырьмя атомами кислорода, образуются тетраэдрические комплексы с сетко-образователем в центре. Кремний в сетке силикатных стекол всегда имеет четвертную координацию за исключением того случая, когда имеется кислородная вакансия. Цирконий в сетке цирконатных стекол имеет от 6 до 8 фторов в координации. Присутствие щелочных и щелочноземельных оксидов способствует изменению координационного состояния ионов  $Zr^{4+}$  с 6 до 8 [9;с.103-115].

Реализующиеся вакансии рассматриваются как точечные дефекты с положительным зарядом, которые являются ловушками электронов и в случае захвата электрона на кислородной вакансии  $\equiv S_i - S_i \equiv$  образуется, как считалось ранее, центр электронного типа, т.н.  $E'$  - центр [9;с.103-115. 11;с.315-321] (О современной трактовке  $E'$  - центра см. ниже).

При синтезе стекол на основе окислов  $B_2O_5$ ,  $P_2O_5$  или  $Al_2O_3$  возможны другие ситуации. Известно, что бор в многокомпонентных стеклах имеет координацию 4 по кислороду, хотя возможно образование и плоскостных тригональных группировок  $[BO_3]$ .

Атом бора имеет три "валентных" электрона, поэтому для образования группировок  $[BO_4]$  необходим дополнительный валентный электрон, который может быть получен от катиона-модификатора. Это же справедливо и для Al. Образованные таким образом группировки  $[BO_4]$  рассматриваются как отрицательно заряженные точечные дефекты до облучения, изолированные от катиона компенсатора заряда. Заряженный, мостиковый кислород таких группировок, как считают авторы [7;с.158-162], может служить дырочной ловушкой. Волновая, функция такого центра имеет вид "гантели" с центром на мостиковом кислороде между  $R_B$  и  $R$  (смотрите рисунок 1.1).



- стеклообразователи (R, R<sub>A</sub>, R<sub>B</sub>) – (Si, B, P, Ge ....)  
 C – модификаторы Li, Na, K, Pb .....

**Рис. 1.1. Схема, поясняющая образование радиационных центров в стеклах по электронно-дырочному механизму [10;с.355-372]**

При введении щелочного окисла в кварцевое стекло разрушается связь

$\equiv S_i - O - S_i \equiv$  с образованием двух немостиковых атомов кислорода. В случае отсутствия рядом с такими комплексами  $\equiv S_i - O \equiv$  катионов-компенсаторов заряда эти немостиковые кислороды рассматриваются как отрицательно заряженные точечные дефекты, на которых при облучении может локализоваться дырка. Волновая функция такого дырочного центра показана на рисунке 1.3. Разновидностью такого центра является дефект, вблизи которого расположен щелочной катион [12;с.3064-3067].

Другой тип электронного центра может проявиться в том случае когда  $R_A$  имеет ту же валентность, что и  $R$ , но большее сродство к электрону, например, при введении германия в кварцевое стекло электрон по предположению авторов [13;с.171-181], может быть захвачен на несвязанной орбитали  $G_e-O$ . Стабильность такого центра будет увеличена, если поблизости находится катион.

Отметим, что сами промежуточные катионы могут выступать в роли электронных ловушек. Данные ЭПР, полученные для центров электронного типа щелочных конгломератов, приведены в [12;с.3064-3067]. В спектрах ЭПР с ними связывают сигналы вблизи  $g = 2,0023$ . Антиподом катионных ловушек являются анионные дырочные ловушки. Хотя смещенные анионы явление, в общем, редкое, имеются данные [14;с.274-280], указывающие на то, что при синтезе щелочно-боратных стекол с добавками щелочных галоидов, галоидные ионы часто являются эффективными дырочными ловушками.

При анализе экспериментальных данных об образовании, радиационных центров в стеклообразных материалах в рамках электронно-дырочного процесса мы встречаемся с затруднениями при объяснении некоторых следующих фактов:

1. Отсутствие равенства между числом электронных и дырочных ловушек, регистрируемых по спектрам ЭПР после их заполнения. Регистрация в спектрах ЭПР интенсивных сигналов от дырочных центров, в то время как сигналы от электронных центров весьма слабы, либо наоборот:

в стеклообразном кремнеземе регистрируются, в основном, «электронные»  $E'$  - центры; а в щелочно-силикатных преобладают «дырочные» центры [15;с.60-63. 16;с.1577-1582];

2. Сходство характеристик механических и радиационных парамагнитных центров [17;с.22]. При механодеструкции разрываются межатомные электронные связи и образуются радикалы, которые при особых условиях (сверхвысокий вакуум, низкие температуры) можно стабилизировать [18;с.46-47];

3. Отсутствие неизбежной потери пропускания стекол, которое указывало бы на появление свободных носителей заряда, непосредственно в момент облучения [19;с.222-227]. Эксперимент показывает, что в стеклах, как в момент воздействия радиации, так и после прекращения облучения, регистрируются одни и те же полосы поглощения;

4. В спектрах ЭПР облученных многокомпонентных стекол, в которых реализуются сложные структурные группировки, регистрируются тем не менее сигналы, характерные для стекол простых составов;

5. Разрушение стекол при внешних воздействиях фиксируется на нерегулярных узлах, представляющих слабые звенья среди регулярных узлов сетки стекла [20;с.2-23]. Установлено [21;с.49-63], что нерегулярные узлы сосредоточены на границах раздела микрофаз;

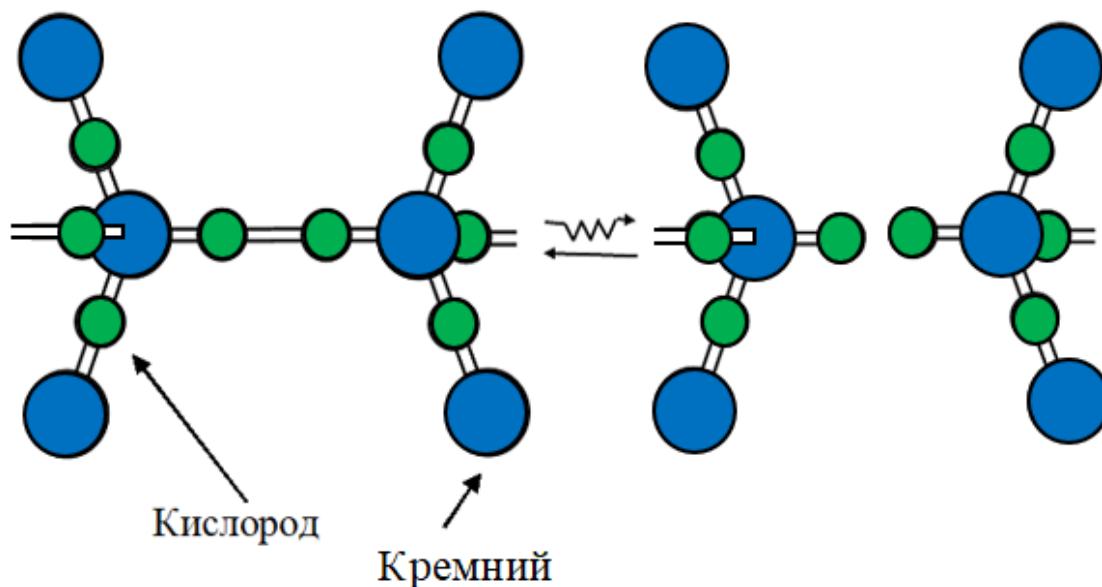
6. Сигналы ЭПР кислорода, адсорбированного на различных окислах, близки по своим характеристикам [22;с.752-768] к сигналам РПЦ в оксидных стеклах;

7. Представления о механизме образования радиационных центров в стеклах по электронно-дырочному механизму требуют пространственного разнесения электронных и дырочных ловушек. Зонная схема энергетических состояний в стекле имеет сложный рельеф [3;с.27-35], который препятствует свободному перемещению зарядов. Из-за этого заряды противоположных знаков не могут разойтись, чтобы стабилизироваться на удаленных друг от друга ловушках, соответствующих гетеротипным центрам захвата. Их

стабилизация не может быть объяснена одним только перемещением зарядов в электронной подсистеме, как у полупроводников.

Критический анализ вышеприведенных фактов и собственные экспериментальные результаты позволили авторам [23;с.67-77. 24;с.15-35. 25;с.21. 26;с.132-138. 27;с.242-248. 28;с.2-7] предложить механизм образования радиационных центров в стеклах, отличный от прежнего электронно-дырочного, а именно механизм образования радикалов в стеклах.

В роли дефектов в твердых телах следует рассматривать нерегулярные связи, которые всегда присутствуют в них в соответствии с термодинамическими соображениями. При радиационном облучении на таких нерегулярных связях в стеклах в первую очередь локализуется энергия, вносимая радиацией, при этом происходит разрушение этих связей и последующая релаксация образованных фрагментов на расстоянии, достаточном для их стабилизации в виде радикалов. Схема, показывающая образование радикалов в стеклах, представлена на рисунке 1.2.



**Рис. 1.2. Схема, поясняющая образование радикалов в стеклах [35;с.65-70]**

Одним из видов нарушений в стеклах может являться отступление от стехиометрии, которое обуславливает не только образование вакансий, но и

30

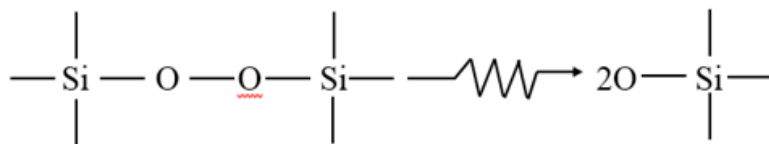
образование связей между однотипными атомами. Можно предполагать, что в сетке оксидных стекол наряду с обычными связями между структурными единицами, осуществляемыми через мостиковый кислород  $\equiv S_i - O - S_i \equiv$ , присутствуют в долях процента нерегулярные связи посредством двойного кислородного мостика  $\equiv S_i - O - O - S_i \equiv$  [23;с.66-77. 24;с.15-35]. Сверхстехиометрический кислород может возникать из-за миграции из соседних с ним позиций щелочных ионов. Энергия связи двойного кислородного мостика составляет 5 ккал/моль и является наиболее слабой по сравнению с другими возможными связями. Например, для связей В-О, Р-О, L<sub>i</sub>-О, S<sub>i</sub>-О, S<sub>i</sub>-S<sub>i</sub> энергия составляет 119,88-111; 36,0; 106; 15 ккал/моль [29;с.230-232], соответственно. Поэтому при внешних воздействиях связь  $-O - O -$  должна разрушаться в первую очередь. Сосредоточены двойные мостиковые связи, вероятно, по границам раздела фаз.

Итак, для разрыва нерегулярной связи и фиксирования образующихся радикалов в результате взаимодействия радиации с веществом необходимо, чтобы по энергии прочность разрываемой связи не соответствовала бы самым прочным связям в структуре стекла, и чтобы образующиеся радикалы были стабильны и могли бы быть зафиксированы после прекращения облучения в состоянии с неспаренными спинами. Образующиеся при нарушении нерегулярной связи, могут стабилизироваться только в том случае, если эти электроны "затягиваются" в электронную систему больших радикалов [30;с.92-100. 31;с.274-280. 32;с.60-62], так что расстояние между ними становится значительно больше длины одной связи. Возможность конфигурационной перестройки после разрыва связи обусловлена тем, что сетка стекла имеет достаточно большие области с пониженной плотностью связей, в которых возможна релаксация атомов после локализации возле них неспаренных электронов.

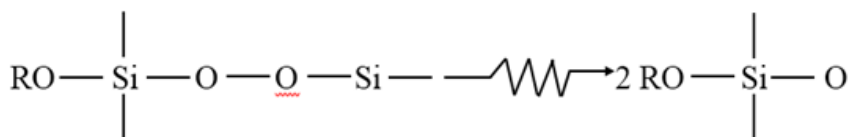
Механизм образования радиационных центров при описанном подходе, например, для силикатных стекол представляется следующим образом

[23;с.66-77. 24;с.15-35. 25;с.21]:

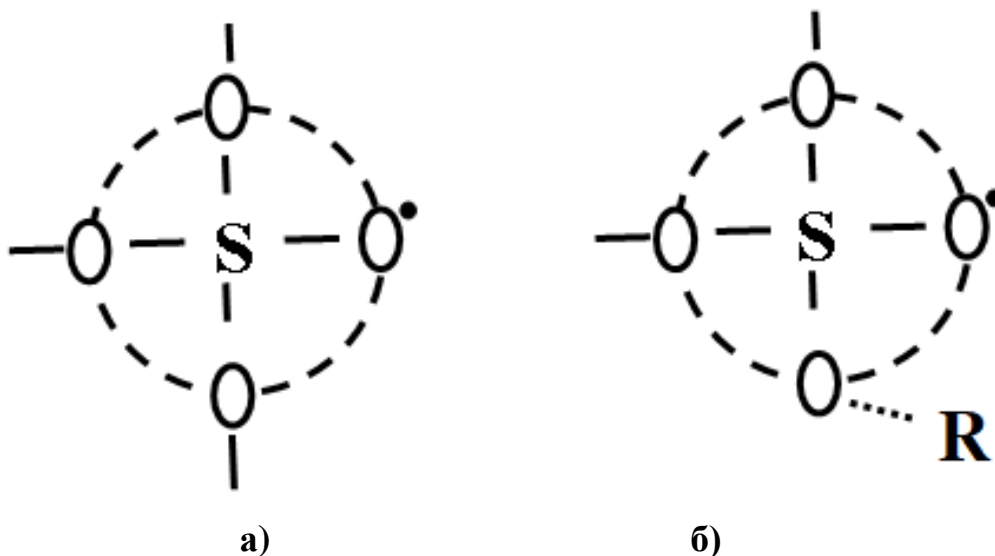
высоко кремнеземистые центры ( $g = 2,003$ )



ионогенные центры ( $g = 2,01$ )



Схематические модели этих центров показаны на рисунке 1.3. Штрихом указана делокализация неспаренного спина по лигандам. Делокализация происходит за счет  $\pi$ -электронного связывания исходно заполненных р-орбиталей кислорода. Появляющийся после облучения в результате разрыва двойного кислородного мостика неспаренный электрон переходит на делокализованную орбиталь, что способствует стабилизации образующегося центра.

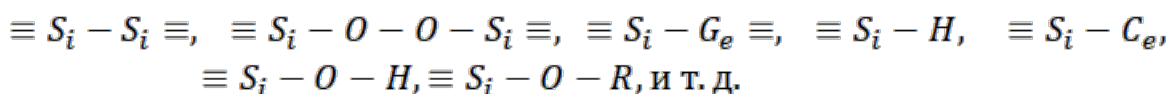


а) высококремнеземистый центр; б) ионогенный центр: пунктиром показана делокализация спина по лигандам

**Рис.1.3. Модели радиационных парамагнитных центров в щелочносиликатных стеклах [35;с.65-70]**



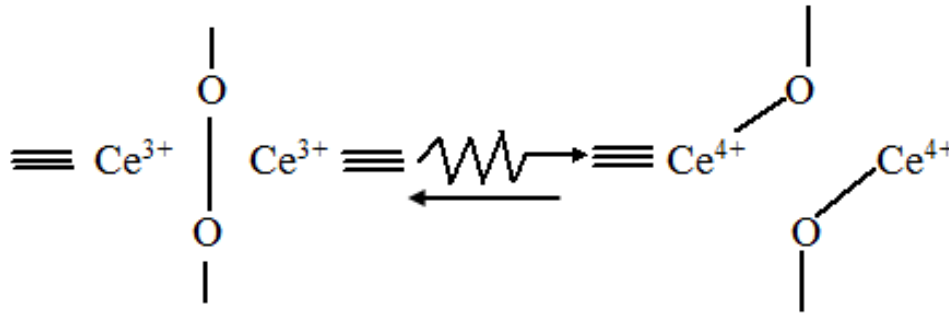
В кварцевых стеклах образование радиационных центров также происходит вероятнее всего при гомолитическом распаде нерегулярных связей различного типа:



Так, например, образование E'- центров происходит при разрушении нерегулярной связи  $\equiv S_i - S_i \equiv$  [27;с.242-248] с образованием двух радикалов  $S_iO_{3/2}$ , на каждом из которых неспаренный электрон находится на молекулярной орбитали, связывающей три кислородных атома.

С изложенных позиций находит объяснение ряд экспериментальных фактов, которые мы рассмотрели выше. Например, образование при распаде нерегулярной связи в результате воздействия радиации одинаковых радикалов обуславливает появление спектра ЭПР одного типа. Так как при механическом разрушении и при радиационном воздействии энергия локализуется, в первую очередь, на одних и тех же нерегулярных связях с их последующим распадом, то наблюдается сходство характеристик парамагнитных механических и радиационных центров.

В рамках предлагаемого подхода находит свое объяснение и повышенная РОУ стекол с добавками церия. Результаты авторов работ [26;с.132-138. 27;с.242-248] позволяют рассматривать цериевый эффект в стеклах как «эффект клетки». В стеклах церий встраивается в областях с пониженной плотностью связей возле нерегулярных узлов, представляющих собой двойные кислородные мостики и стягивает радикал типа -  $O^\bullet$ , не давая им возможность выйти из клетки на расстояние, достаточное для их стабилизации. Цериевую клетку и радиохимический процесс в ней можно представить следующим образом.



При этом интересно отметить, что только нескольким процентам трехвалентного церия удается встретиться вблизи двойных кислородных мостиков. Остальное его количество, более 90%, не участвует в повышении защищенности стекол от окрашивания, т.к. располагается в сетке стекла в других местах.

### § 1.3. Технологические способы формирования волноводов на поверхности стекол

Развитие оптической связи и создание оптического компьютера во многом определяются качеством волноводных структур, применяемых в оптоэлектронике, их характеристиками, стоимостью технологии изготовления и т.д. В связи с этим большое значение приобретает метод создания волноводных структур, т.к. он определяет качество волноводов, области применения, стоимость и т.д. Для создания волноводов применяются различные технологии [33;с.11-33].

В интегральной оптике существуют два принципа при формировании профиля показателя преломления (ПП) планарных волноводов:

- 1) нанесение оптических пленок на поверхность подложки другого материала;
- 2) увеличение ПП в приповерхностных слоях подложки в результате химических или физических воздействий.

В первом случае изменение ПП скачкообразное (прямоугольный профиль), во втором - ПП пленки меняется плавно (градиентный профиль) [36;с.106-108].

**Градиентная технология** (изменение состава в поверхностном слое материала в результате введения модификатора или улета исходных компонентов материала, отвечающих за показатель преломления).

Выбор того или иного направления определяется конкретными задачами, которые выдвигаются при построении отдельных элементов или гибридных схем в целом, а также технологическими возможностями с учетом требований, предъявляемых к волноводам и материалам, из которых они изготавливаются.

На сегодняшний день особый интерес представляют градиентные планарные волноводы. Градиентные волноводы обладают такими преимуществами перед пленочными, как низкие потери, возможность эффективного согласования профиля ПП планарного волновода с профилем ПП волокна. Градиентные волноводы на основе стекол характеризуются стабильностью параметров, высоким качеством поверхности, широким диапазоном изменения свойств в результате варьирования химического состава подложек или внедряемого модификатора, устойчивостью к разнообразным внешним воздействиям. Волноводы, полученные методами градиентной технологии, как правило, сохраняют акусто-, электро-, магнито- и нелинейно-оптические свойства исходных материалов.

Изготовление градиентных планарных волноводов может быть осуществлено методами ионной имплантации, эффузией, твердотельной диффузией, электростимулированной диффузией и ионным обменом [36;с.106-108. 37; 2003/0109370 А1. 33;с.11-33].

**1) Метод ионной имплантации.** Метод имплантации основан на изменении показателя преломления материала, подвергнутого облучению высокоэнергетическими протонами (1,5 МэВ) или тяжелыми ионами (20-200 кэВ) [33;с.11-33]. Однако данный метод требует дополнительной операции в

технологической цепи - отжиг волноводных структур, а также сложную и дорогостоящую технологическую аппаратуру, что затрудняет его широкое использование.

**2) Метод эффузии.** В основу этого метода положена идея улета различных компонентов материала, в состав которого эти компоненты вводились с целью уменьшения ПП. К недостаткам этого метода можно отнести узкий выбор материалов, содержащих легколетучие фтористые соединения, а также нестабильность поверхностных слоев этих материалов при комнатной температуре, поэтому применение метода эффузии для задач интегральной оптики ограничено [33;с.11-33].

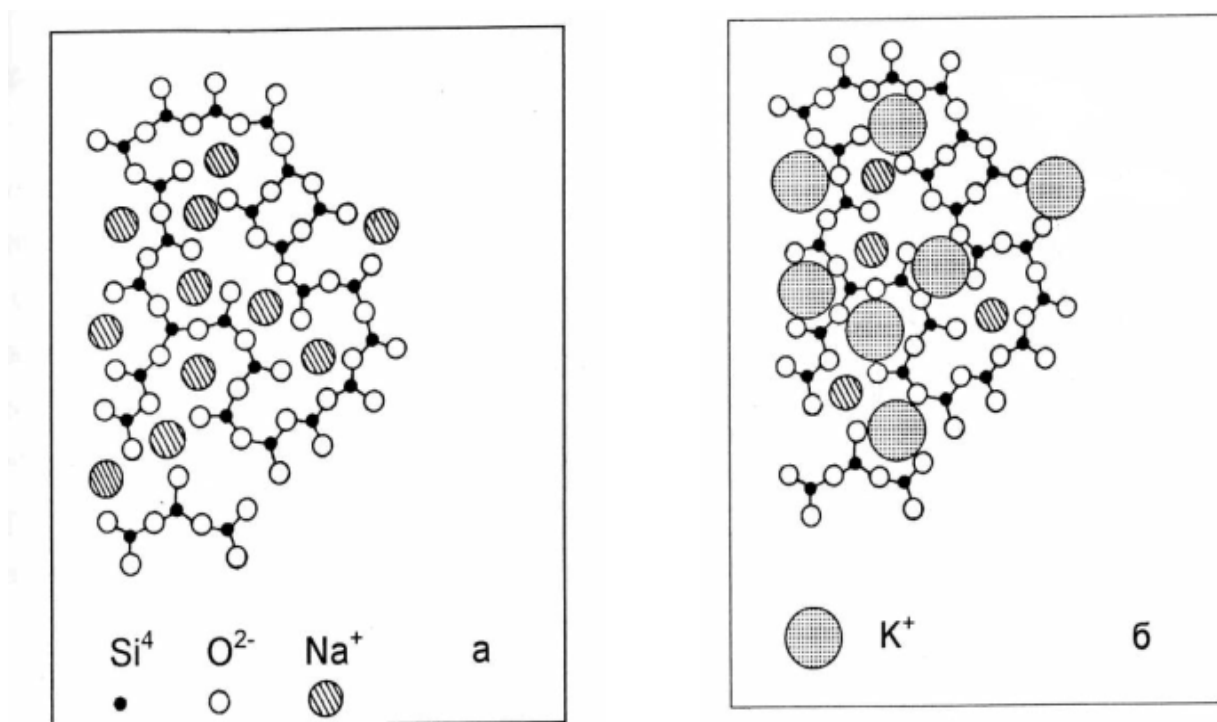
**3) Электролиз.** Суть этого метода заключается в следующем: под воздействием постоянного электрического поля, приложенного к расположенным на стеклянной пластине электродам, щелочные ионы смещаются к катоду, образуя слой с повышенной концентрацией. Одновременно под анодом образуется слой, обедненный щелочным металлом, если только его соединения не входили в состав материала анода. Этот процесс проходит при напряженности электрического поля 300 В/мм и температурах ниже температуры стеклования стекла ( $T_g$ ). Однако потенциальные возможности этого метода на сегодняшний день изучены недостаточно [33;с.11-33].

**4) Метод твердотельной диффузии.** Этот метод основан на диффузии высокопреломляющего модификатора из пленки, предварительно нанесенной на поверхность стеклянной подложки. Высокая температура, при которой происходит твердотельная диффузия, может изменить различные свойства исходного стекла (например, качество поверхности, фоточувствительность фотохромных стекол и т.д.) [33;с.11-33].

**5) Ионный обмен.** Большой интерес при создании градиентных волноводных слоев представляет метод ионообменной диффузии. Суть метода заключается в обмене ионов щелочных металлов, содержащихся в стекле, на ионы других металлов из расплавов солей вследствие различия их

химических потенциалов. Как правило, диффундирующие из расплава в стекло ионы имеют большую удельную рефракцию, чем ионы, диффундирующие из стекла в расплав, например  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ . В результате такой замены происходит увеличение ПП в поверхностном слое стекла, что приводит к образованию волновода (смотрите рисунок 1.4). Обычно ионный обмен проводят при температурах ниже  $T_g$  стекла [33;с.11-33].

Благодаря минимальным потерям (0,2 - 0,5 дБ/см) по сравнению с другими методами, относительной простоте и дешевизне ионнообменная технология широко применяется в различных сферах техники и технологии [33;с.11-33]. Поэтому ниже мы более подробно остановимся на этом технологическом методе.



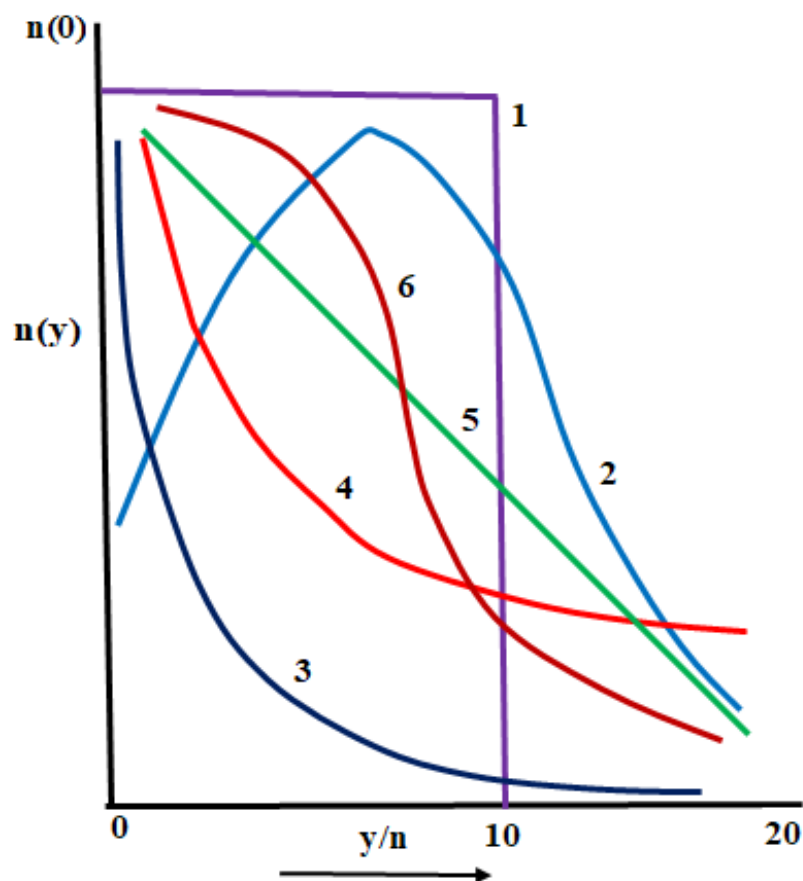
**Рис. 1.4. Принцип ионного обмена на примере  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$  обмена (а – схема сетки стекла до обмена; б - схема сетки стекла после обмена [33;с.11-33]**

### § 1.3.1. Создание волноводов в низкотемпературном ионном обмене (НИО)

Как известно [38;с.ІР1-ІР2], для реализации волноводного эффекта материал волновода должен быть оптически более плотным, чем окружающая среда. В простейшей волноводной структуре "воздух - пленка - подложка" показатель преломления (ПП) пленки  $n_1$  выше, чем ПП подложки  $n_0$  и ПП воздуха.

Основой для анализа распространения также как и волноводной оптики света в плоских волноводах служат уравнения Максвелла [39;с.1215-1216. 40;с.62-63]. Решение уравнения Максвелла дает функцию распределения поля для распространяющихся и излучаемых колебаний, т.е. для двух типов электромагнитных мод - волноводных (направляемых) мод и мод излучения. Важным параметром плоского волновода является ПП или распределение ПП по толщине волноводного слоя. С точки зрения профиля ПП все разнообразие волноводных структур может быть сведено к двум типам: однородные пленки - волноводные структуры с резким изменением ПП на границе раздела волновода и подложки (рис. 1.5, кривая 1), неоднородные (градиентные слои) - волноводные структуры с распределением ПП по толщине волновода, описываемым некоторой аналитической функцией (смотрите рисунок 1.5, кривая 2-6).

Волноводная структура второго типа создается в стекле в результате воздействия увеличивающего ПП поверхностного слоя монолитного образца и создающего, таким образом, условия для канализации света в этом слое. В настоящее время для создания неоднородных световодных слоев одним из методов является метод ионообменной диффузии из расплавов солей.



1-однородный волновод; 2-неоднородный волновод; 3-6- неоднородные поверхностные волноводы с различным распределением ПП.  
 $n(y) = n_{\infty} + \Delta n f(y/h)$  где  $f(y/h)$  3 -  $\text{erfc}(y/h)$  [20;с.2-23. 23;с.67-77]; 4 -  $\exp(-y/h)$  [50;с.4741-4749. 51;с. 1578-1585]; 5  $[1 - (y/h)]^J$  [52;с. CN101921054A. 53;с.96-100] ; 6 -  $\exp(-y/h)^2$  [54;.101-104. 55;с.137-142], [56;с.104-108. 57;с. 4-23, 40-67],  $n_{\infty}$  - ПП подложки,  $n(0)$ -ПП на поверхности волновода,  $y$ -глубина неоднородного волновода (координата диффузии),  $h$  - толщина однородного волновода

**Рис. 1.5. Профили показателя преломления в волноводах различного типа**

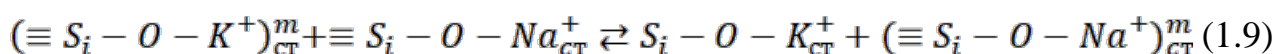
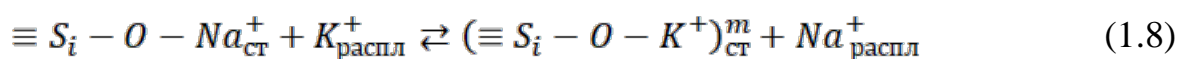
В физической химии остается одной из важнейших задач исследование ионообменного равновесия при обработке стекла в солевом растворе [41;с.112-117. 42;с.45-63]. В свою очередь, процесс ионного обмена помогает определить дополнительные важные термодинамические [44;с.104-117] и структурные [45;с.927-936] свойства стекол при поиске путей повышения прочности стекла [43;с.2407-2420]. Причина интереса к ионообменным

процессам связана с возможностью формирования градиентных светопроводящих слоев произвольной формы [46;с.245-248. 47;с.3879-3884. 48;с.9-34. 49;с. 071107-1- 071107-15].

Для образования поверхностного волноводного слоя с измененным ПП полированную пластину стекла помещают в щелочной раствор соли, где осуществляется обмен ионами стекла и раствора. Этот процесс зависит от времени и температуры диффузии с учетом коэффициента ионного обмена и температуры размягчения стекла. Метод низкотемпературного ионообменного упрочнения стекла в  $KNO_3$ , теория и технология которого достаточно разработаны [31;с.274-280. 41;с.112-117. 10;с.17-22. 58;с.1258-1264. 59;с.107-115. 60;с.1-56. 61;с.54-59. 62;с.631-637. 63;с.73. 52;с. CN101921054A. 56;с.104-108], был использован в работах по созданию планарных волноводов [57;Р. 4-23, 40-67. 53;с.96-100. 64;с.170-178. 65;с.1180-1186].

Рабочий интервал температур расплава  $KNO_3$  ограничен в серии предварительных экспериментов с учетом условий стабильности расплава выше точки плавления соли и сохранения качества поверхности подложки ниже температур стеклования  $T_g$  конкретного стекла, а ограничительным критерием рабочего интервала времени контакта подложки расплавов служит реализация волнового эффекта от момента появления первой моды до полного размывания кодового спектра.

При взаимодействии стекла с расплавом соли калия приповерхностная область с повышенным ПП, выполняющая роль несущего волноводного слоя формируется по схеме ионообменной диффузии [66;с.9-15].



Первая стадия - ионный обмен на границе раздела твердой и жидкой фаз непосредственно определяет состав волноводного слоя  $(\equiv S_i - O - K^+)^m$



ПП на поверхности стекла, значения  $n_m$ .

Вторая стадия - ионообменная диффузия в твердой фазе непосредственно определяет глубину  $h$  волновода и форму профиля ПП и косвенно через величину  $n$  - число волноводных мод.

Особенностями процесса и результата формирования К - волноводов, общими для систем "стекла-расплав", является нестационарный характер процесса и малая глубина волновода.

Таким образом, все рассматриваемые процессы получения волноводов находятся за пределами обычного для процессов упрочнения стекла в  $KNO_3$  временного интервала и развиваются на глубине в несколько микрон.

В изотермическом процессе, развивающемся во времени, происходит постепенное насыщение модовой структуры формируемых волноводов, увеличение числа волноводных мод, глубины волноводного слоя, значений модовых показателей преломления. При этом рост концентрации иона  $K^+$  в приповерхностном слое и проникновение его на большую глубину при увеличении времени контакта подложки с расплавом приводят к возрастанию числа волноводных мод и их показателей преломления.

Характерной особенностью слоев стекол, синтезированных низкотемпературным ионным обменом ( $T_{g,диф} < T_g$ ,  $T_g$  - температура стеклования) является незавершенность протекания в них процессов релаксации напряжений в сетке стекла разнообразного типа, а также процедура структурной релаксации. Единого представления о механизме процесса ионообменной диффузии пока не создано [33;с.11-33]. Поэтому остается неясным влияние микронеоднородного строения стекла, дисперсии по глубинам потенциальных ям, в которых располагаются щелочные катионы в стекле, на характер протекания ионообменной диффузии. В то же время установлено влияние возникающих в процессе ионного обмена диффузионных напряжений на концентрационную зависимость коэффициента взаимодиффузии. В работе [34;с.107-114. 35;с.65-70] показано, что в результате ионообменной диффузии изменяется химический состав стекла и

его оптические свойства под действием различных макро- и микроскопических напряжений.

Макроскопические напряжения, возникающие в результате взаимодействия ионообменного слоя и незатронутый диффузией подложки, определяют анизотропный прирост ПП в ионообменном слое и двойное лучепреломление. Микроскопическое напряжение, возникающее в результате взаимодействия иона-диффузанта со своим непосредственным окружением, приводит к тому, что изменение объёма стекла при НИО значительно меньше, чем для равновесного стекла, получаемого традиционным высокотемпературным синтезом из шихты. Микроскопические напряжения определяют изотропный прирост ПП. Связь между изменением химического состава при НИО и оптическими свойствами ионообменных слоев в значительной мере определяется диффузионным, макро- и микронапряжениями, а также степенью протекания процессов их релаксации [35;с.65-70].

Замечено, что влияние релаксационных процессов на свойства ионообменных слоев увеличивается с ростом температуры и продолжительности обменного процесса.

С 70-х годов прошлого века метод ЭПР – спектроскопии стал одним из основных методов исследования структурных изменений, состояния парамагнитных примесных ионов в различных физико-химических процессах, в том числе и изучения формирования волноводных слоев стекол, синтезированных ионообменным способом [67;с.1312-1322. 68;с.578-581. 69;с.83-87], где исходя из валентно-конфигурационных изменений примесей получают информацию о структурных изменениях.

В таких исследованиях парамагнитные ионы  $W^{4+}$  [70;с.1296-1300],  $Cu^{2+}$  [68;с.578-581],  $Fe^{3+}$  [69;с.83-87]) и др. применяются в качестве зонда для изучения состояния стекла и протекающих в них различных процессов.

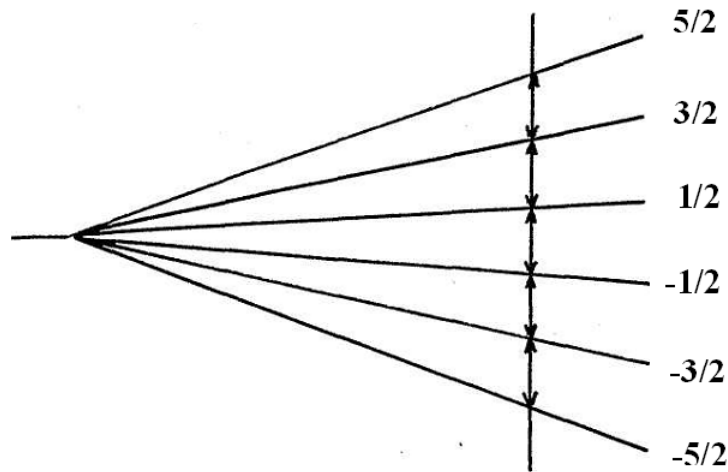
## § 1.4. Общие понятия о координационно-валентных состояниях ионов железа в стеклах

Роль железа в стеклах неоднозначна. Его часто рассматривают как примесь, влияющую на рабочие характеристики. В этом случае, если нет возможности избавиться от него, можно добиться уменьшения его влияния, переведя в нужное валентное состояние. Так как двухвалентное железо ухудшает прозрачность стекол в рабочей области спектра, что создает проблемы для получения высокопрозрачных оптических материалов, то одним из способов ослабления его роли является перевод в трехвалентное состояние и определение условий стабилизации его состояния при дальнейших операциях с заготовкой. С другой стороны, железо используется как активатор, специально вводимый в стекло для придания ему нужных свойств. Его стали изучать еще с целью создания стекол с магнитными свойствами, в которые вводится высокая концентрация железа.

При изучении состояния железа в стеклах чаще всего используется оптическая, ЭПР и ЯМР спектроскопия. Метод ЭПР регистрирует только трехвалентное железо. Сведения, получаемые этими методами, позволяют определить валентность и судить о координации железа. Трудности в определении координации вызваны тем, что одна и та же перестройка значений измеряемых параметров может быть результатом не одной определенной причины (изменения координации), а отдельных сопутствующих факторов, как изменения симметрии комплексов и характера взаимодействий между ними. Парамагнитный ион  $Fe^{3+}$  обуславливает резонансный сигнал с  $g = 4,3$ . Высоко спиновый ион железа  $Fe^{3+}$  может давать сигнал и в области  $g = 2,0$ , но в кварцевых стеклах он, как правило, не наблюдается [71;с.33-38. 72;с.154-163]. Как известно, два наблюдаемых в спектрах ЭПР сигнала ионов  $Fe^{3+}$   $g = 4,3$  и  $g = 2,0$  принято связывать с различными структурными состояниями железа. Прежде всего эти структурные узлы различают по симметрии: узлам с  $g = 4,3$  приписывают

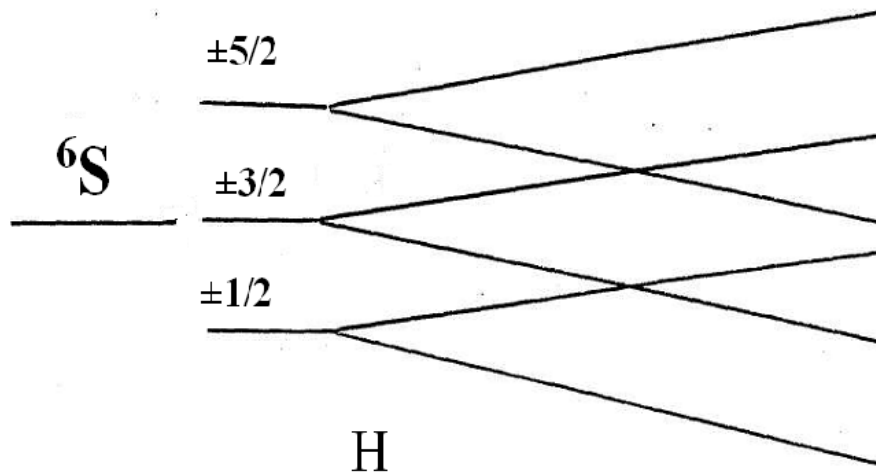
более низкую симметрию, чем узлам с  $g = 2,0$ . Считают, что для первых характерна тетраэдрическая координация, а для вторых - октаэдрическая, причем, взаимодействие между ионами железа при тетраэдрической координации выражено слабее, чем при октаэдрической. Соотношение концентраций  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  зависит от окислительно-восстановительных условий наплавления и термической обработки стекла.

В случае системы фосфатных и силикатных стекол большой вклад в интенсивность спектра ЭПР  $Fe^{3+}$  дает сигнал около  $g = 4,27$  [70;с.1296-1300]. О симметрии можно судить по соотношениям интенсивностей сигналов  $S_2/S_4$  и соотношениям ширин линий с  $g = 4,27$  или с  $g = 2,00$  в разных стеклах. Также о сегрегации можно судить по тому, как меняется вид спектров ЭПР  $Fe^{3+}$ , ширина сигнала в кварцевом стекле равна 4,0 мТ [69;с.83-87. 72;с.154-163]. Уширение сигнала связано с растущими диполь-дипольными взаимодействиями. Тенденция к кластераобразованию выявляется при сужении сигнала ЭПР, но ее проявление может быть замаскировано сегрегационными явлениями. Об этом можно судить по ширинам двух линий и по их относительной интенсивности в стеклах разных составов. Для того, чтобы понять, надо обратиться к спиновому гамильтониану, описывающему спектры ЭПР. У свободного иона  $Fe^{3+}$  основное состояние  ${}^6S$ , т.е. орбитальный синглет шестикратного вырождения по спину. Из-за того, что это  $S$  - состояние, т.е. наполовину заполненная  $d$  оболочка (3  $d$  – электроны), постоянная спин-орбитальной связи равна нулю. Вследствие этого, спектры ЭПР  $Fe^{3+}$  легко регистрируются при комнатной температуре и имеют  $g$  – фактор, равный свободному электрону  $g = 2,0023$ . Такой  $g$  - фактор у свободного иона  $Fe^{3+}$  и у ионов железа в твердом теле с высокой симметрией окружения. Схема расщепления основного состояния в магнитном поле, снимающем вырождение  $S$  - состояния, имеет вид:



$$h\nu = g\beta H \quad H = g_0\beta\vec{H}\vec{S} \quad \varepsilon_m = g_0\beta HM \quad -\frac{5}{2} \leq M \leq \frac{5}{2}$$

Когда симметрия понижается, т.е. как только  $\text{Fe}^{3+}$  оказывается в лигандном теле осевой симметрии, то его состояние описывается спиновым гамильтонианом вида  $H = g_0\beta\vec{H}\vec{S} + DS_z^2$ , в отсутствие магнитного поля  $H = 0$  имеем  $H = DS_z^2$ , т.е. уже состояния с значениями магнитных квантовых чисел  $M = \pm 1/2; \pm 3/2; \pm 5/2$  имеют разные энергии.



Если допустить, что эти расщепления превосходят частоту радиочастотного кванта, то решение уравнения спинового гамильтониана с учетом магнитного поля приводит к значениям  $g$ -фактора  $g_{\parallel} = 2$ ,  $g_{\perp} = 6$  для иона со спином  $S = 5/2$ .

Если поле оказывается более низкой симметрии, чем осевая, т.е. вместо

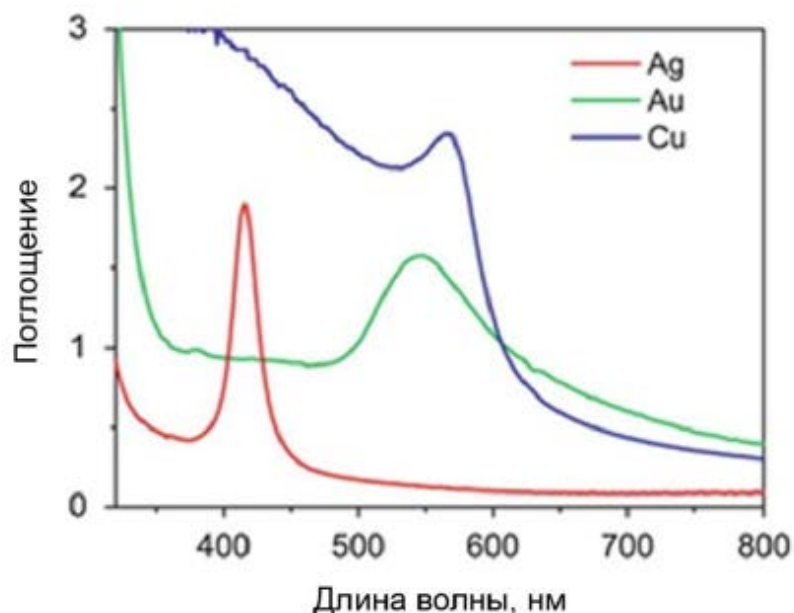
одного неэквивалентного лиганда их два, то спиновый гамильтониан имеет вид [68].

$$H = g_0\beta\vec{H}\vec{S} + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Решения волнового уравнения для этого спинового гамильтониана, соответствуют волновым функциям с различными магнитными квантовыми числами. Совершенно неожиданным фактом является свойство, которым в низкосимметричном поле обладает один из спиновых подуровней. Он имеет изотропный  $g$  - фактор. Именно благодаря этому сигнал ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$   $g = 4,27$  регистрируется во многих стеклах, начиная с концентрации меньше тысячной процента. Соотношение относительного роста параметров  $E$  и  $D$  приводит к тому, что при значении  $\frac{E}{D} = \frac{1}{3}$  сигнал с изотропным значением  $g$  - фактора вообще оказывается определяющим. Могут быть и другие ситуации, когда интенсивными оказываются линии ЭПР в других частях спектра, например, приходилось наблюдать интенсивный сигнал железа с  $g \sim$  около 3 между 4,27 и 2,00 [73;с.804-810], часто на спектрах наблюдается  $g$  около  $g = 6$  [74;с.145-148. 75;с.339-344], соответствующее  $g$  при осевой симметрии центров. В литературе отмечают сигнал около  $g \sim 9$ , [76;с.1477-1493]. Однако, основными сигналами в стеклах большинства исследуемых систем и промышленных стекол являются сигналы около  $g = 4,27$  и  $g = 2,00$ . С увеличением содержания железа доля  $\text{Fe}^{3+}$  растет в стеклах по-разному. Если доля  $\text{Fe}^{3+}$  по отношению к  $\text{Fe}^{2+}$  не меняется, то во сколько раз увеличивается концентрация железа, во столько раз возрастает и площадь сигналов ЭПР. Во многих стеклах обнаружено изменение валентных состояний  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  под действием гамма, рентгеновского и УФ излучений [71;с.33-38. 77;с.117-121]. Т.к. железо присутствует практически во всех оптических материалах и его радиационно-стимулированные преобразования оказывают существенное влияние на их спектроскопические свойства, то в виду этого исследование поведения железа в стеклах представляет актуальную задачу с точки зрения практического использования этих материалов.

## § 1.5. Спектральные свойства стекол, содержащих благородные металлы

Известно, что термообработка исходных стекол, активированных благородными металлами, куда относится серебро, при температурах  $T > T_g$  ( $T_g$  – температура стеклования) приводит к их окрашиванию, которое вызвано формированием наночастиц металлов. Например, соединения серебра окрашивают стекла в желтый или желто-коричневый цвета, соединения золота придают им розовые, красные или пурпурные оттенки, а медь способствует появлению темно-красной окраски. Формирование металлических наночастиц при этом сопровождается появлением на спектре поглощения отчетливой полосы в видимом спектральном диапазоне. Для наночастиц серебра максимум полосы поглощения наблюдается в области 410-420 нм, золота – 530-550 нм, меди – 560-570 нм (смотрите рисунок 1.6). Природа возникновения данной полосы связана с явлением поверхностно-плазменного резонанса (ППР), т.е. коллективными колебаниями плазмонов на поверхности наночастиц, осуществление которых требует поглощения энергии приложенного электромагнитного поля [79;с.15-26].



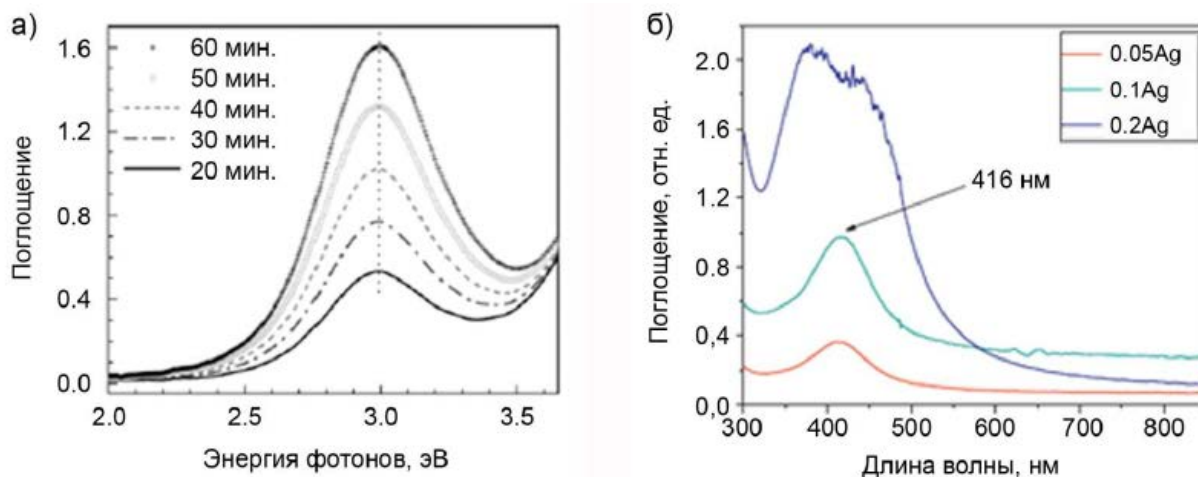
**Рис. 1.6. Спектры поглощения оксидных стекол, содержащих наночастицы серебра, золота и меди сферической формы [78;pp.5-15. 79;с.15-26]**

Величина коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  стекол, содержащих сферические наночастицы металлов, хорошо описывается теорией рассеяния в электрическом дипольном приближении с помощью выражения:

$$\alpha = N \frac{9\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{4\pi R^3}{3} \frac{18\pi n_d^3 \varepsilon_2}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}, \quad (1.9)$$

где  $N$  - концентрация частиц в стекле,  $\omega$  - частота падающего света,  $c$  - скорость света в вакууме,  $R$  - радиус частиц,  $\varepsilon_m$  и  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  - диэлектрическая постоянная стекла и наночастиц металла, соответственно [79;с.15-26].

Согласно данному выражению, максимальное значение коэффициента поглощения достигается на резонансной частоте поверхностных плазмонов  $\omega_{sp}$ , т.е. при  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ , а положение максимума определяется диэлектрическими постоянными стекла и наночастиц металла [80;с.377-445. 81;с.054707-1-054707-5. 82;с.2235-2249].



**Рис. 1.7. Изменение спектров поглощения стекол, содержащих серебро, при изменении условий термообработки (а) или концентрации допанта (б) [79;с.15-26. 83;с.535-538. 84;2016]**



Интенсивность и ширина полосы ППР зависят от размера и формы металлических наночастиц. При увеличении размера наночастиц наблюдается возрастание интенсивности, а также уменьшение ширины полосы ППР. На практике возрастания интенсивности полосы поглощения можно достичь путем повышения температуры и/или длительности термообработки стекол (смотрите рисунок 1.7 а) или концентрации введенной в состав стекол добавки благородных металлов (рисунок 1.7 б) [79;с.15-26].

При образовании достаточно крупных (~ 20-25 нм) или несферических наночастиц на спектрах поглощения можно наблюдать смещение полосы ППР в сторону больших длин волн и изменение ее интенсивности. В таких случаях на спектрах поглощения могут также появиться новые полосы поглощения. Влияние наночастиц размером 10-40 нм на спектральные характеристики стекол можно было наблюдать в работе [85;с.812-820], где было показано, что проведение термообработки стекла BaO-SrO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержащего добавки Ag<sub>2</sub>O и SnO, при температурах 550-580°С в течение 2-4 часов приводило к красному смещению и снижению интенсивности полосы поглощения. Возникновение описанных явлений связано с искажением электронного облака вокруг наночастиц и возбуждением коллективных осцилляций более высокого порядка (мультипольный резонанс). В таком случае условие резонанса также претерпевает изменения [79;с.15-26]:

$$\varepsilon_1 = -\frac{n-1}{n} \varepsilon_m, \quad (1.10)$$

где  $n$  – порядок резонанса ( $n=1,2,3,\dots$ ).

Спектры поглощения стекол, содержащих добавки благородных металлов, могут быть использованы для оценки среднего диаметра  $D$  образующихся наночастиц с использованием выражения:

$$D = \frac{2V_F}{\Delta W_{1/2}}, \quad (1.11)$$

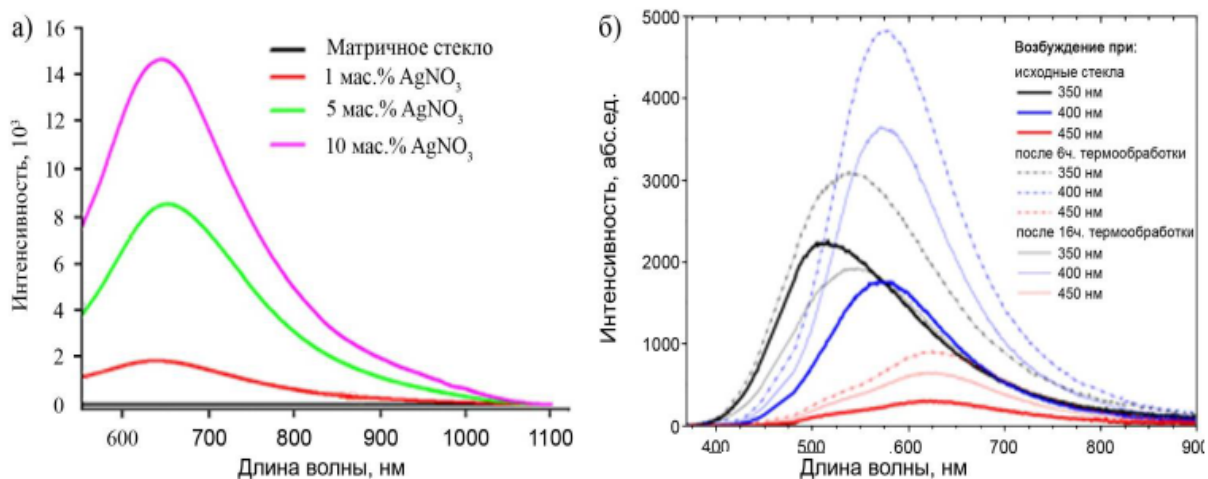
где  $V_F$  - скорость электронов на уровне Ферми,  $\Delta W_{1/2}$  - ширина полосы ППР на половине высоты [79;с.15-26. 86;с.3075-3080].

Данное выражение однозначно устанавливает обратную пропорциональность между значениями полуширины полосы ППР и размера металлических частиц.

В силу высокой плотности энергетических уровней, формирование наночастиц благородных металлов сопровождается исключительно возникновением поглощения на оптических спектрах. Подобное электронное строение затрудняет как переходы электронов на более высокие энергетические уровни, так и последующую излучательную релаксацию, поэтому наночастицы металлов не обладают люминесценцией. Впрочем, данным свойством обладают нанокластеры металлов, энергетическое строение которых характеризуется более низкой плотностью состояний, за счет чего вышеуказанные переходы осуществляются значительно легче.

Возникновение люминесценции стекол, содержащих добавки благородных металлов, сопровождается появлением полосы на спектральных кривых, геометрия которой также зависит от концентрации введенной добавки, температурно-временных условий термообработки и условий возбуждения люминесценции (смотрите рисунок 1.8) [79;с.15-26].

Результаты исследований, описываемых в литературе, показывают, что возникновение люминесценции стекол происходит при меньших температурах и длительностях термообработки, чем для появления полосы ППР на спектрах поглощения [79;с.15-26. 88;с.073102-1-073102-5. 89;с.114313-1-114313-5. 90;с.18824-18833. 91;с.174108-1-174108-9]. Причем, появление сигнала люминесценции может быть зафиксировано как в исходных стеклах [176;с.431-434], так и после термообработки образцов при температурах  $T < T_g$  ( $T_g$  – температура стеклования) [87;с.616-621].



**Рис. 1.8. Изменение спектров люминесценции стекол с различным содержанием серебра (а) и различных условиях термообработки и возбуждения (б) [79;с.15-26. 87;с.616-621. 88;с.073102-1-073102-5]**

Постепенное увеличение температуры и/или длительности выдержки термообработки приводило в начале термообработки до определенной температуры к возрастанию интенсивности люминесценции, а после - к ее постепенному тушению, которое сопровождалось возникновением и усилением полосы поглощения [79;с.15-26].

### § 1.6. Фтороцирконатные стекла

Синтез стекол на основе фторида циркония [92;с.90-95] явился открытием возможности стеклообразования в системах на основе фторидов тяжелых металлов. Не прекращается рост интересов ученых и практиков к этому новому классу неорганических стеклообразных материалов. Фтороцирконатные стекла (ФЦС) имеют широкую область спектрального пропускания (от 0,2 до 7 мкм), низкий показатель преломлений, теоретический ультранизкий уровень внутренних оптических потерь в области 2-4 мкм, высокую химическую устойчивость к фторирующим агентам, униполярную фторидную проводимость, отсутствие обычных стеклообразующих группировок тетраэдрического вида [92;с.90-95. 93;с.170-

171. 94;с.149-153]. Все это определяет их перспективность для изготовления световодов среднего ИК-диапазона, инфракрасных лазерных окон, сверхдлинных без усилительных линий связи и делает их незаменимыми материалами для создания широкоспектральных оптических приборов и т.д.

Кроме того, фтороцирконатные стекла вызывают фундаментальный интерес из-за особенностей атомного строения. Для циркония, основного стеклообразующего катиона, характерно большее разнообразие полиэдров структуры. Основой фтороцирконатных стекол служит система  $ZrF_4 \cdot B_aF_2$ . В стеклах тетрафторид циркония является основным стеклообразователем, а ионы  $B_a^{2+}$  выступают в роли модификаторов.

Фтороцирконатные стекла получают в более узкой области стеклообразования по сравнению с оксидными [95;с.61-69] и, соответственно, имеют сильную тенденцию к кристаллизации. Температура кристаллизации в зависимости от состава - 350-380°C [96;с.7-12]. Для расширения области стеклообразования используются различные ионы-модификаторы и стабилизаторы (*Th*, *V*, *Al*, *Nd*, *Ca*, *Na* и др.) [97;с.34-38. 98;с.1035. 99;с.510-512].

Изучение областей стеклообразования показало, что при эквимолекулярном замещении фторида бария на фториды щелочных металлов удается ввести в состав исходного стекла (моль%)  $^{10}LiF$ ,  $^{15}NaF$  и  $^{20}CsF$  без значительного ухудшения кристаллизационной устойчивости. При закалке расплава между латунными плитами удается ввести соответственно 15, 25 и 30 моль% фторидов щелочных металлов.

Строение сетки фтороцирконатного стекла представляется в виде трехмерного каркаса полиэдров, стабилизированных  $Ba-F$  - связями. Координационное число *Zr* принимает значения 7 и 8. При этом полиэдры соединяются через один и через два мостиковых атома фтора. Ионы бария, имея большие координационные числа и радиус, выступая в роли модификаторов, разупорядочивают положение этих фтороцирконатных полиэдров, что обеспечивает возможность стеклообразования. Соотношение

количества возможных структурных единиц определяет возможность стеклообразования и свойства получаемых стекол. В работе [100;с.263-264] показано, что при введении в состав бариево-цирконатного стекла фторида алюминия ближайшее окружение циркония изменяется несущественно, в то время как расстояние между катионами уменьшается, что связано с изменением характера связывания фторцирконатных полиэдров. В связи с этим, интересно отметить, что введение в бинарный состав  $2ZrF_4 \cdot BaF_2$  фторидов лантана и алюминия уменьшает в значительной степени склонность расплавов к кристаллизации. При введении фторида лития вместо фторида бария происходит увеличение степени жесткости фтороцирконатного каркаса, что подтверждается характером изменения объема микропустот, увеличением модуля Юнга. Ионы лития, имея малый радиус, в большей степени взаимодействуют с немостиковыми атомами фтора, и усиливают связи внутри фтороцирконатных полиэдров, что способствует упорядочиванию структуры.

Промежуточную роль в формировании структуры ФЦС играют ионы натрия. Наибольшее количество щелочного металла может быть введено в состав фтороцирконатного стекла (ФЦС) при эквимолекулярном замещении фторида бария на фторид цезия.

Сравнительный анализ образующихся в них радиационных центров с реализующимися во фторидных соединениях и в кристаллах фтористого лития направлен на поиск в стеклах центров, аналогичных работающим в качестве лазерных элементов в кристаллах.

### **§ 1.7. Золь-гель метод синтеза кварцевых стекол**

Золь-гель метод получения оптических покрытий, зеркал и линз для оптических приборов, изготовление окрашенных стеклообразных и керамических покрытий разного назначения все шире применяются в различных сферах экономики [102;с.50-52. 104;с.174-193]. Так как в

дальнейшем в диссертации, наряду с другими результатами, обсуждаются и результаты наших исследований по синтезу кварцевых стекол золь-гель методом и исследованию их различных свойств, ниже остановимся в общих чертах на основных этапах прохождения данного способа синтеза по книге [101;с.6-10. 103;с. 10-49;с.].

### § 1.7.1. Определения терминов, применяемых в золь-гель синтезе

Сначала приведем определения некоторых терминов, применяемых в дальнейшем при описании процессов золь-гель синтеза кварцевых стекол.

Понятие кремнезем применяется для краткого и удобного названия всех видов  $\text{SiO}_2$  в кристаллических, аморфных, гидратированных и гидроксильных формах.

**Золь** – двухфазная система, состоящая из коллоидных частиц, диспергированных в жидкости.

**Коллоидные частицы** представляют собой твердые частицы.

**Золь кремнезема (кремнезоль, силиказоль)** – коллоидно-кремнеземная система, состоящая из частиц  $\text{SiO}_2$  коллоидного размера в жидкой среде.

**Гель** – взаимосвязанная твердая трехмерная сетка с порами субмикронного размера, заполненными жидкостью (гидрогель) или газом (ксерогель). Если жидкость в порах представляет собой воду, то используют термин аквагель, а в случае заполнения спиртом – алкоголь.

Общий термин гель часто применяется к различным типам ультрапористых гелеобразных структур, а полученный путем гиперкритической сушки низкоплотный гель называют аэрогелем. Гель считается сухим, когда физически адсорбированная вода полностью удалена из его тела. Это происходит при температурах от 100 до 180 °С.

Высушенный гель еще содержит большое количество (до 6,6  $\text{nm}^{-2}$ ) хемисорбированных гидроксильных групп (ОН) на поверхности пор. Термообработка гелей в интервале (500÷800 °С) приводит к десорбции

гидроксидов с поверхности пор; такие гели называют **стабилизированными гелями**.

Термообработка гелей при повышенных температурах ( $800\div 1200$  °С) в значительной степени уменьшает число пор и их взаимосвязанность за счет механизма вязкого течения. Этот процесс называется уплотнением или спеканием. Пористый гель трансформируется в плотное или монолитное стекло, когда все поры исчезают.

Микроаморфный кремнезем подразделяется на два класса:

1. **Пирогенный кремнезем (аэросил)** представляет собой безводные аморфные частицы диоксида кремния, получаемые при высокой температуре методом окисления соединений кремния, таких как  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$  и др., в парообразном состоянии в токе кислорода или углеводородном пламени.
2. **Гидроксилированный микроаморфный кремнезем** образуется на зародышах, формируемых из растворов мономера  $\text{Si}(\text{OH})_4$  путем гидролиза органических соединений кремния (алкоксидный золь-гель процесс) или солей кремниевой кислоты.

Во время **периода созревания (старения) геля**, которое происходит в течение довольно длительного времени (от нескольких часов до нескольких суток), продолжают процессы упрочнения сетки.

**Сушка** — сложный процесс удаления жидкости из гелевой композиции посредством механизмов течения и испарения жидкости, что приводит к уменьшению геля и значительному повышению его механической прочности.

Таким образом, **золь-гель процесс**, в данном случае, краткое обозначение эволюции коллоидно-кремнеземной системы при фазовых переходах золь → гель → монолитное твердое тело, в результате которого формируется пористый, монолитный или композиционный стеклообразный материал.

**Золь-гель технология** – технология получения пористых или монолитных химических продуктов, в частности, на основе микроаморфных кремнеземов (стекло, ксерогелей, порошков, пленок или волокон).

Коллоидные растворы металлоорганических соединений, или же диоксид кремния и неорганические соли могут быть использованы в качестве исходных материалов в процессе золь-гель синтеза.

В литературе все больше встречается работ [105;с.52-80, 106;№62100421. 107;№ 62100422. 108;с.10-14], где в качестве исходного материала применяются неорганические вещества. Успешно разрабатываются также и методы синтеза по смешанной схеме, где в качестве исходных, наряду с неорганикой, используются и органические соединения [109;с.105-111. 110;с.21-28. 111;с.654-661. 112;№63-112436. 113;с.11-67. 114;с.7769-7779].

Золь-гель-процесс в данном случае представляет собой краткое описание эволюции коллоидно-кремнеземной системы при фазовых переходах золь-гель монолитного твердого тела, приводящих к образованию стеклообразного пористого, монолитного или композиционного материала. Рассмотрим этапы физико-химических процессов золь-гель метода.

### **§ 1.7.2. Гидролиз и поликонденсация**

Первая стадия золь-гель перехода – растворение исходных компонентов (алкоксидов металлов) с образованием гомогенных, водного или органических растворов. Далее происходит гидролиз алкоксидов и поликонденсация продуктов реакции, приводящая к образованию золя, а затем коллоидной фазы. Реакция гидролиза может протекать при кислотном (HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH), либо основном (NH<sub>4</sub>OH) катализе, причем в результате получаются разные продукты. Катализатор влияет не только на скорость гидролиза, но и на структуру продукта поликонденсации: в кислой среде образуются линейные полимеры, в щелочной – разветвленные кластеры.



В соответствии с химической реакцией для полного гидролиза молекулы тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС) требуется 4 молекулы воды. Однако хорошо известно, что процесс гидролиза  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  проходит в четыре стадии, а на скорость гидролиза влияют многие факторы, в частности, наличие катализатора, температура, pH, концентрация растворителя и т. д.

### § 1.7.3. Литье и гелеобразование

Литьевые формы изготавливают из гидрофобного материала, не взаимодействующего с компонентами коллоидно-кремнеземной системы: фторопласта, полистирола и подобных пластиков.

Переход золя в гель представляет собой многостадийный иерархический процесс, распространяющийся от атомно-молекулярного до макроскопического уровня. С точки зрения термодинамики он является сложным, неравновесным процессом, характеризующимся многокомпонентностью и многофазностью, совмещенностью явлений различной физико-химической природы. Он способен к самоорганизации и эволюции во времени.

Гелеобразование представляет собой синтез неорганической структурной сетки, протекающий в жидкости – коллоидном растворе при комнатной или несколько повышенной температуре, а формирующееся твердое тело (двух- или многофазный гель) в отличие от твердых тел, возникающих при кристаллизации растворов или расплавов, имеет аморфную структурную сетку. Формирование геля носит сложный характер, обусловленный одновременным протеканием нескольких альтернативных процессов. Это агрегация частиц и обратный процесс – фрагментация агрегатов. При этом процесс агрегации складывается из двух типов взаимодействий: частица – кластер и кластер – кластер. Все эти процессы приводят к формированию аморфных гелевых структур, характеризующихся высокой неупорядоченностью.

Вопрос о механизме перехода золь-гель, о происходящих при этом механических процессах и структурных перестройках принадлежит к числу наиболее сложных и малоизученных. Этот переход завершается, когда золь превращается в двухфазный гель, состоящий из твердой и жидкой фаз, который может быть превращен в двухфазный ксерогель.

Переход необратим, он протекает без изменения объема, проявляется в росте вязкости, но о нем нельзя достаточно определенно судить ни по значению вязкости, ни по изменению состава фаз, ни даже по исчезновению мономеров, поскольку не обнаружена корреляция между этими явлениями и временем гелеобразования.

Максимальная по времени устойчивость зольей с наиболее продолжительным периодом гелеобразования наблюдается примерно при рН 1,5-3, тогда как минимальная устойчивость зольей и быстро протекающий процесс образования геля наблюдается в области рН 5-6. Выше рН 7 гель вообще не образуется, так как в этом случае частицы кремнезема заряжаются и происходит только лишь их рост.

#### **§ 1.7.4. Созревание и сушка**

Гидрогель может быть превращен в двухфазный ксерогель посредством сушки. Сушка геля, которая может проводиться как при комнатной температуре, так и при нагревании, приводит к удалению из него воды, спирта, органических остатков, что проявляется в уменьшении массы и объема (усадке) геля и в изменении его плотности.

Важной стадией в золь-гель процессе является созревание геля – синтез. Он сопровождается уплотнением структуры геля и вытеснением из него растворителя, что усиливается в ходе сушки при повышении температуры. Вследствие капиллярного давления и усадки геля в нем возникают значительные внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин. Величина внутренних напряжений может быть снижена путем применения химических добавок, управляющих процессом

сушки или путем применения сушки в условиях, ослабляющих поверхностное напряжение (гиперкритические условия), либо в результате формирования бимодальной пористой структуры, содержащей микро- и мезопоры, формируемой за счет добавления ультрадисперсных частиц наполнителя.

Основной причиной разрушения гелей при сушке является капиллярное давление, пропорциональное удельной поверхностной энергии на границе жидкость – воздух и обратно пропорциональное радиусу поры.

### § 1.7.5. Спекание

На завершающей стадии золь-гель процесса – спекании до состояния монолитного твердого стеклообразного тела – возможно образование дефектов, связанных со вспучиванием и растрескиванием гелей в случае наличия гидроксидов, пористости меньше критической, а также за счет рекристаллизации компонентов гелевой матрицы. Управление физико-химическими процессами, проходящими при спекании, возможно как на конечном этапе, путем регулирования температурных режимов, так и на начальной стадии путем введения наполнителей, модифицирующих пористую структуру трехмерного кремнекислородного каркаса.

Известно, что при нагревании уплотнение гелей проходит в несколько стадий в зависимости от температуры. В интервале 500–700 °С спекание осуществляется за счет процессов диффузии, обусловленных химической реакцией поликонденсации гидроксида кремния. Эта стадия сопровождается уменьшением массы образцов, т. к. происходит с выделением воды в виде пара  $\equiv\text{Si-OH}+\text{HO-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv+\text{H}_2\text{O}\uparrow$ . Энергия активации спекания на этой стадии определяется энергией активации процесса дегидратации и равна примерно 22–24 кДж/моль. Усадка образца происходит благодаря коалесценции частичек геля при термической поликонденсации и зависит от состава газовой атмосферы, начального содержания воды и текстуры геля.

Кремнекислородный скелет ксерогеля состоит из частиц, плотность которых уменьшается от центра к периферической части.

### **Выводы по первой главе**

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.

Исходя из анализа литературного материала нами сформулированы цель и задачи исследования.

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

#### **Задач 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.

## **ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

### **§ 2.1. Способы синтеза объектов исследования**

#### **§ 2.1.1. Формирование гелей и стекол из коллоидных силикатных растворов**

Золь-гель метод синтеза – эта технология материалов, в том числе стеклообразных материалов, 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 [101;с.6-10]. Таким образом, в процессе золь-гель синтеза золь переходит в гель и, затем, в стеклообразное состояние.

#### **§ 2.1.2. Синтез гелей и стекол из кремнезоля**

Золь-гель метод синтеза монолитных оптических материалов был осуществлен 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 температуре 20-60 °С, а для получения монолитных ксерогелей большого размера использовался метод, в завершающей стадии которого монолитный образец сушился в пористом порошке SiO<sub>2</sub>. Спеканием монолитных ксерогелей (силикогелей) при ~1000 °С, синтезированных вышеуказанным методом, получены бездефектные, однородные кварцевые стекла и пористые (пористостью до 65%) силикагели с низким содержанием влаги, и средним диаметром ~100 Å.

### § 2.1.3. Синтез щелочно-кальциево-силикатных стекол

Исследованные щелочно-кальциево-силикатные стекла получены при температуре 1500 °С в кварцевых тиглях из специальных чистых реагентов марки ОСЧ [115;с.126-129], состав которых в мол % 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>

### § 2.1.4. 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>
3. 15 Na<sub>2</sub>O+10 K<sub>2</sub>O +25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50 GeO<sub>2</sub>
4. 5 Na<sub>2</sub>O+20 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):

1. 25 Na<sub>2</sub>O+25 Ga<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 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50 GeO<sub>2</sub>
3. 15 Na<sub>2</sub>O+10 K<sub>2</sub>O +25 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50 GeO<sub>2</sub>
4. 5 Na<sub>2</sub>O+20 K<sub>2</sub>O +25 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+50 GeO<sub>2</sub>

### § 2.1.5. Силико-фосфатное стекло

Синтезировались стекла в кварцевых тиглях из реагентов ОСЧ, составы которых приведены ниже, в мол %.

1. 26,23P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+12,48SiO<sub>2</sub>+19,9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3,17B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+4,95Na<sub>2</sub>O+29,11K<sub>2</sub>O+0,5Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
+3,66 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2.  $27,23\text{P}_2\text{O}_5+22,95\text{SiO}_2+20,66\text{Al}_2\text{O}_3+3,29\text{B}_2\text{O}_3+5,14\text{Na}_2\text{O}+30,21\text{K}_2\text{O}+0,52\text{Nd}_2\text{O}_3$

### § 2.1.6. Фтороцирконатные стекла

Стекла синтезировались в ГОИ 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 обогащенный изотопом с магнитными ядрами  $^{91}\text{Zr}$  ( $J=5/2$ ). Исследуемые фторцирконатные стекла имеют следующие составы (моль%):

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

Стекло за №5 было изготовлено тремя различными способами:

5а. варка из фторидов;

5б. варка из фторидов с добавлением  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ , остальные элементы вводились в виде фторидов;

5в. варка из фторидов с добавлением  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ .

Также синтезировались фторцирконатные стекла с различными концентрациями железа (1-5 моль%). В качестве исходного стекла бралось фторцирконатное стекло № 5. В его составе проводилось замещение бария на цезий (10 мол%) и в цезиевых и безцезиевых стеклах варьировалось содержание железа за счет его введения либо вместо лантана, либо вместо алюминия.

В цезийсодержащих стеклах содержание железа при замещении лантана варьировалось от 1 до 5 мол%, а при замещении алюминия от 1 до 4 мол%. В безцезиевых стеклах содержание железа варьировалось от 1 до 3 мол%  $\text{FeF}_3$ .

Таким образом, исследовались следующие стекла:

7.  $57 \text{ ZrF}_4 \cdot 34 \text{ BaF}_2 \cdot 5 \text{ LaF}_3 \cdot (4-x) 3 \text{ AlF}_3 \cdot x\text{FeF}_3$  где  $x=1,2,3$ .
8.  $57 \text{ ZrF}_4 \cdot 34 \text{ BaF}_2 \cdot (5-x) \text{ LaF}_3 \cdot 4 \text{ AlF}_3 \cdot x\text{FeF}_3$  где  $x=1,2,3$ .
9.  $57 \text{ ZrF}_4 \cdot 24 \text{ BaF}_2 \cdot 10 \text{ CsF} \cdot 5 \text{ LaF}_3 \cdot (4-x) 3 \text{ AlF}_3 \cdot x\text{FeF}_3$  где  $x=1,2,3,4$ .
10.  $57 \text{ ZrF}_4 \cdot 24 \text{ BaF}_2 \cdot 10 \text{ CsF} \cdot (5-x) \text{ LaF}_3 \cdot 4 \text{ AlF}_3 \cdot x\text{FeF}_3$  где  $x=1,2,3,4,5$ .

### § 2.1.7. Щелочно-силикатные стекла

Были синтезированы следующие составы щелочно-силикатных стекол из особоистых 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):

Таблица 2.1

Составы щелочно-силикатных стекол [115;с.126-129]

| № стекла | $\text{K}_2\text{O}$<br>мол % | $\text{Na}_2\text{O}$<br>мол % | $\text{SiO}_2$<br>мол % | $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>мол % |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1        | -                             | 25                             | 75                      | $6,3 \cdot 10^{-3}$              |
| 2        | 5                             | 20                             | 75                      | $9,3 \cdot 10^{-3}$              |
| 3        | 10                            | 15                             | 75                      | $1,3 \cdot 10^{-2}$              |
| 4        | 15                            | 10                             | 75                      | $9,4 \cdot 10^{-3}$              |
| 5        | 20                            | 5                              | 75                      | $1,3 \cdot 10^{-2}$              |
| 6        | 25                            | -                              | 75                      | $3 \cdot 10^{-2}$                |
| 7        | -                             | 25                             | 75                      | $1,2 \cdot 10^{-2}$              |
| 8        | -                             | 25                             | 75                      | $2,7 \cdot 10^{-2}$              |
| 9        | -                             | 25                             | 75                      | $1,2 \cdot 10^{-1}$              |
| 10       | -                             | 25                             | 75                      | $1,2 \cdot 10^{-1}$              |
| 11       | -                             | 25                             | 75                      | 1,14                             |

### § 2.1.8. Стекло К-8



Для формирования волноводных слоев использовались полированные образцы размером 40x10x3 мм из стекла типа К-8 и фотопластинки, которые термообрабатывались в расплаве  $\text{KNO}_3$  при температурах 350-500 °С, как в присутствии гамма-поля  $^{60}\text{Co}$  при мощности 5000 Р/с, так и вне его. Размеры образцов ограничивались конструктивными особенностями печи.

## **§ 2.2. Экспериментальное оборудование для измерений и облучений**

### **§ 2.2.1. Измерения спектров ЭПР и ЯМР**

Регистрация парамагнитного поглощения, наведенного ионизирующей радиацией в исследованных стеклах, проводилась на радиоспектрометрах X-диапозона: “JEOL JNM-3” японского производства, фирмы "Radiopan SE/X" и отечественного РЭ-1308 "М". Спектры ЭПР до 250 мг кусковой формы были получены при комнатной температуре при модуляции магнитного поля 100 кГц.

Также измерялись спектры ЭПР в без модуляционном режиме (разработки ЛИЯФ АН СССР), что устраняет неопределенности, связанные с уширением линий в спектрах при модуляции. Измерения проводились при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. Для измерений сравнительных концентраций железа методом ЭПР использовался двойной резонатор. Усредненная относительная погрешность определения содержания  $\text{Fe}^{3+}$  составляет около 10 %.

Спектры ЯМР записывались на спектрометрах, “JEOL JNM-3” японского производства, частотой 25 мГц. Измерения проводились при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. Для измерения образцы брались в виде кусочков стекла.

$$g = \frac{h\nu}{\beta H}$$

$B$  – напряжённость магнитного поля;  $\nu$  – резонансная частота;

$h$  – постоянная Планка;  $\beta$  – Магнетон Бора – константа.

### § 2.2.2. Измерение спектров поглощения обработанных и необработанных образцов в щелочных солях

Спектры оптического поглощения прозрачных и полированных образцов размерами 20x10x1 мм<sup>3</sup> регистрировались 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.

**Таблица 2.2**

#### Технические характеристики спектрометра СФ-20

[116;[https://www.fizlabpribor.ru/a\\_d\\_pribor/sf2000.htm](https://www.fizlabpribor.ru/a_d_pribor/sf2000.htm)]

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| Спектральный диапазон измерений, нм  | 190 — 1100   |
| Монохроматор                         | Аберрационно-скорректированная вогнутая нарезная решетка |
| Диапазон измерения (Фотометрический) |  |
| -коэффициентов пропускания, %        | 0,1 — 200  |
| -оптической плотности, ед. ОП        | -0,3 — 3,0   |

**Таблица 2.3**

#### Технические характеристики спектрометра СФ-46

[117;<https://xn--80afnmflgbrt7i.xn--p1ai/spektrofotometr-sf-46>]

|   |            |
|---|------------|
| Параметры спектрофотометра СФ-46  | Значение   |
| Спектральный диапазон работы спектрофотометра, нм   | 190 — 1100 |
| Основная абсолютная погрешность спектрофотометра:<br>в спектральном диапазоне 400-750 нм, % | 0.5        |
|   | не более 1 |

|   |      |
|---|------|
| в остальном диапазоне, %                                  |      |
| Погрешность отсчетного устройства установки длин волн, нм | ±0.5 |
| Погрешность отсчетного устройства установки длин волн, %  | 0.15 |

### § 2.2.3. Регистрация радиолюминесценции и фотолюминесценции

Радиолюминесценцию измеряли на спектрографе Carl Zeiss SPM-2 в спектральном диапазоне 300 – 830 nm с разрешением 0.5 - 5 nm. При температуре канала, возбуждая гамма-лучами источника  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы ~3000 Р/с. Для измерений при низких температурах образцы были помещены в специальные дьюары и охлаждались до необходимой температуры.

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

### § 2.2.4. Условия термической и терморadiационной обработки образцов

Оптические стекла обладают парамагнетизмом только при облученном состоянии. Поэтому образцы подвергались облучению гамма-лучами источника  $^{60}\text{Co}$  в установке бассейнового типа, при мощностях 100, 600, 2000 или 5000 Р/с и экспозиционных дозах от  $10^5$  до  $10^9$  Р, при температуре жидкого азота и температуре облучающего канала. Образцы облучались также в вакууме при давлении  $10^{-3}$  Па в стеклянных ампулах. Для облучения брались образцы в виде пластинок, кусочков стекла, порошка (измельченное стекло).

Образцы германатных стекол были исследованы после воздействия на них ультрафиолетового излучения. В качестве источника ультрафиолетового света использовалась ртутная лампа ПРК-4, фильтрованная через УФС-фильтр и облучавшаяся в течение четырех часов при комнатной температуре.

Полученные дозы были вполне достаточны, чтобы зарегистрировать появляющееся парамагнитное поглощение.

Терморadiационная обработка в расплаве соли  $KNO_3$  и  $AgNO_3$  проводилась следующим порядком: стекла находились в кварцевом тигле с расплавом  $KNO_3$  или добавками  $AgNO_3$ ; нагретая до нужной температуры печь опускалась в поле источника  $^{60}Co$ . Мощность источника составляла 500-5000 Р/с. Время обработки от 0,5 до 7 часов. Температура облучения 350-450°C. Для сравнения параллельно проводилась аналогичная обработка образцов вне поля.

### § 2.3. Экспериментальное определение характеристик волноводов (показателя преломления)

Для построения устройств интегральной оптики на основе планарных ионообменных волноводов необходимо знать вид функции распределения показателя преломления по глубине волновода  $n(x)$ , т.е. профиль показателя преломления. Показатель преломления — это метод резонансного возбуждения волноводных мод. 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 [33;с.11-33. 118;с.779-804].

В настоящей работе был использован косвенный неразрушающий метод исследования ионообменных слоев, дающий возможность измерить модовый спектр волновода и рассчитать профиль ПП [33;с.11-33].

Метод измерения эффективного ПП  $n_{\text{eff}}$  состоит в определении угла среза  $\beta_p$  для призмного ввода (рис 2.2). Исходя из условий фазового синхронизма имеем [119;с.9-34. 33;с.11-33]:

$$\beta_m = \beta_p \quad (2.1)$$

$$\text{где} \quad \beta_m = kn_f \sin \theta_m = kn_m \quad (2.2)$$

$$\beta_p = kn_p \sin \theta_p$$

$\beta_m$  – постоянная распределения света в волноводе

$\beta_p$  – постоянная распределения света в призме

$\theta_m$  – угол среза для волновода.

Отсюда 
$$n_m = n_p \sin \theta_p \quad (2.3)$$

Из рисунка 2.2 видно, что 
$$\theta_p = \theta'_p + P \quad (2.4)$$

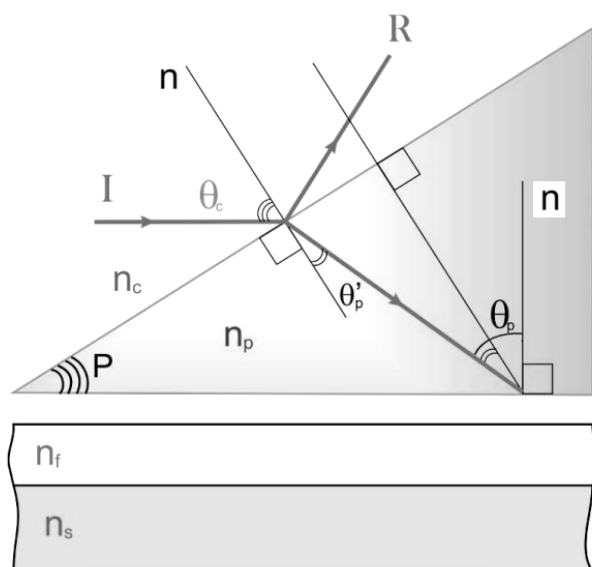
где  $\theta'_p = \arcsin \frac{\sin \theta_c}{n_p}$

$$n_p \sin \theta'_p = \sin \theta_c n_c \quad n_c = 1 \text{ для воздуха.} \quad (2.5)$$

Формулу (2.3) с учетом (2.4) и (2.5) можно переписать в виде

$$n_m = n_p \cdot \sin \left[ P \pm \arcsin \frac{\sin \theta_c}{n_p} \right], \quad (2.6)$$

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;  $\theta_c$  - угол падения луча на входную грань призмы.



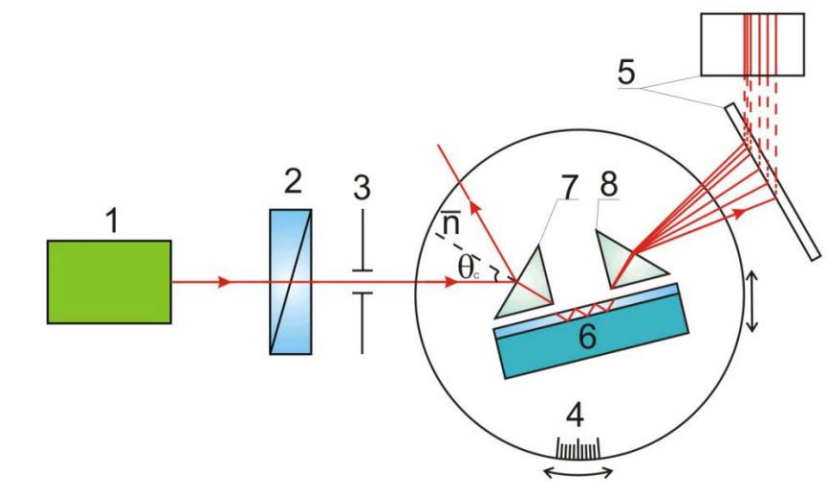
**Рис. 2.2. Схематическое изображение призмы, поясняющее формулу (26).**

**Положительная схема [33;с.11-33]**

Последовательность процесса определения эффективного ПП  $n_m$  [33;с.11-33]:

1. Снимается отсчет  $J_{\perp}$ , принимают нормаль к входной грани призмы. При этом определяется положение призмы, при котором луч, отраженный от входной грани противоположен по направлению и сфокусирован с падающим;
2. Снимается отсчет  $J_m$  для каждого номера моды для ТЕ и ТМ поляризации;
3. Вычисляются углы  $\theta_c$  для каждого номера моды и типа поляризации по формуле  $\theta_c = J_m - J_{\perp}$ ;
4. По отраженному лучу от входной грани призмы ввода определяется знак схемы, в которой возбуждается волновод.

Знак схемы определяется по формуле (2.6). Из формулы при расчете значения показателя преломления: если мы возьмем положительный знак, тогда схема будет положительной, а если отрицательный знак схема будет отрицательной. Установка для измерения показателя преломления приведена на рисунке 2.3.



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.2.3. Схема экспериментальной установки для измерения параметров волноводов [33;с.11-33]**

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  $\rho = 50^\circ 32' 49'' \pm 5''$ .

Ошибка измерения угла  $\theta_c$  составила  $\pm 1$ ; при этом ошибка определения эффективного ПП  $n_m$  составляла величину  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ .

### **Выводы по второй главе**

В настоящей работе для исследования ионообменных явлений в различных стеклообразных матрицах были синтезированы образцы стекла традиционным высокотемпературным, а также низкотемпературными методами ионного обмена и золь-гель синтеза. Синтезированные образцы стекол термообрабатывались в терморегулируемых печах в интервале температур 350-500 °С в расплаве солей  $KNO_3$  и  $AgNO_3$ . Некоторые образцы подвергались терморadiационной обработке в указанных расплавах солей в поле гамма излучения источника  $^{60}Co$ .

Для идентификации собственных, примесных и радиационных дефектных центров в различных типах стекол были применены методы оптической (оптическое поглощение), фото- (ФЛ) и радиolumинесценции (РЛ), ЭПР и ЯМР спектроскопии.

Спектры оптического поглощения измерялись в однолучевом и двухлучевом режимах на спектрофотометрах СФ-46 и СФ-20 (ЛОМО). Спектры ФЛ и возбуждения люминесценции записывались на спектрофлюориметре Fica 55. Радиolumинесценция, возбужденная гамма-лучами источника  $^{60}Co$ , на спектрографе SPM-2.

Измерения спектров ЭПР образцов проводились на радиоспектрометре X-диапазона “JEOL JNM-3” японского производства фирмы “Radiopan SE/X” и российского производства РЭ-1308 «М». Спектры ЭПР измерялись также в безмодуляционном режиме. Для измерения концентрации железа ЭПР методом использовался двойной резонатор.

Спектры ЯМР записывались на спектрометре “JEOL JNM-3”.

Показатели приломления волноводов измерялись неразрушающим методом резонансного возбуждения волноводных мод.



## ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ СИЛИКАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

### § 3.1. Терморadiационный способ ускоренного образования волноводных слоев

Нами были исследованы процессы формирования волноводных слоёв в силикатных стеклах К-8, от полированных до оптического качества, в процессе термической обработки в расплавах соли  $KNO_3$  [120; №1766044. 121; с.147-154. 122; с.313-322. 123; с.39-42. 124; с.163-164. 125; с.6-8. 126; с.211-215. 127; с.1545-1550]. Параметры волноводов определялись методом резонансного возбуждения волноводных мод с использованием призмной системы для ввода и вывода лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 0,63$  мкм (смотрите рисунок 2.2). При температуре  $350$  °С начинается формирование на поверхности стекла волноводных слоёв, за счет замещения ионов  $Na^+$  в стекле ионами  $K^+$  из расплава (смотрите таблицы 3.1 и 3.2)

Первые волноводные моды при температуре обработки  $350$  °С появились после 4 ч. термической обработки, и с дальнейшим увеличением времени обработки показатель преломления (ПП)  $n$  волноводного слоя медленно увеличивается (смотрите рисунок 3.1). В результате обмена ионов разного радиуса  $Na^+_{\text{стекла}} \leftrightarrow K^+_{\text{расплавов}}$  в поверхностном слое стекла изменением химического состава создавались механические сжимающие напряжения, которые за счет эффекта плотности приводили к формированию волноводного слоя.

Поляризация света ТМ и ТЕ - одно из фундаментальных свойств оптического излучения (света), состоящее в неравноправии различных направлений в плоскости, перпендикулярной световому лучу (направлению распространения световой волны).

Таблица 3.1

**Изменение показателя преломления  $\Delta n_o$  волноводных мод ТМ  
поляризации стекол К-8 от времени термообработки в расплаве соли  
 $KNO_3$  при температуре 350 °С [122;с.313-322]**

| Время<br>термической<br>обработки t,<br>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              |

Таблица 3.2

**Параметры волноводных слоев, полученных за счет  
низкотемпературного обмена  $Na^+_{ст} \leftrightarrow K^+_{распл}$  в стекле К-8 при  
термообработке в гамма-поле и вне гамма-поля [122;с.313-322]**

| Температура<br><br>Т <sup>0</sup> С | Число<br>волноводных мод |                      | Прирост<br>показателя<br>преломления $\Delta n_o$<br>за 3 часа |                      | Глубина<br>волноводного<br>слоя h, мкм |                       |
|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|--|----------------------|--|-----------------------|
|                                     | в гамма-<br>поле         | без<br>гамма<br>поля | в гамма-<br>поле   | без<br>гамма<br>поля | в гамма-<br>поле                       | без<br>гамма-<br>поля |
| 350                                 | 3                        | 2                    | $50 \cdot 10^{-4}$   | $30 \cdot 10^{-4}$   | 10                                     | 5                     |

С целью выявления влияния ионизирующих излучений на формирование волноводных слоев в стекле, нами наряду с обычной

традиционной термообработкой была произведена термическая обработка стекол в гамма-поле  $^{60}\text{Co}$  (терморadiационная обработка) при тех же температурах, при которых были обработаны стекла при обычной термообработке. Результаты экспериментов показаны в таблицах 3.1 и 3.2, откуда видно, что гамма-поле позволяет увеличить число волноводных мод и прирост ПП  $\Delta n = n - n_s$  ( $n$  - ПП волноводного слоя;  $n_s$  - ПП подложки).

Вышеприведенные экспериментальные результаты показали, что низкотемпературный ионный обмен в оптическом щелочно-силикатном стекле возбуждает и ускоряет возникновение волноводного слоя заданной толщины, а также увеличение прироста показателя преломления и количества волноводных мод и глубины волноводного слоя. На этот способ получено авторское свидетельство на изобретение [120; №1766044]. Эффект ускорения ионообменной диффузии под действием  $\gamma$ -поля используется в ионообменной диффузии стеклообразных оптических элементов.

Так как образование волноводного слоя в стекле и изменение ПП  $\Delta n_0$  в нем непосредственно связано с ионообменным процессом типа  $\text{Na}^+_{\text{ст}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{распл}}$  и диффузией ионов  $\text{K}^+$  из расплава в структуру стекла [128; с.15-69], увеличение значения  $\Delta n_0$  волноводных слоев в терморadiационно обработанных стеклах по сравнению с волноводами, сформированными обычной термообработкой при той же температуре, при которой произведена терморadiационная обработка, непосредственно доказывает реализацию явления усиления скорости диффузии щелочных ионов (то есть радиационно ускоренной диффузии) в стеклах в поле ионизирующего облучения. Таким образом, нами впервые в стеклах К-8 обнаружено явление радиационно ускоренной диффузии щелочных катионов под действием  $\gamma$ -облучения и экспериментально показана возможность использования радиационно-стированной диффузии для увеличения скорости ионообменного формирования волноводных слоев в оптических стеклах, расширение диапазонов варьирования их свойств.

### § 3.2. Координационные изменения ионов железа в силикатном стекле, синтезированной традиционным высокотемпературным методом

Как уже было отмечено, в настоящее время структура и свойства слоев стекол, полученных ионным обменом, представляет собой предмет интенсивного изучения, а метод ЭПР – спектроскопии стал одним из основных методов исследования структурных изменений состояния парамагнитных примесных ионов в различных физико-химических процессах, в том числе и в изучении формирования волноводных слоев стекол, синтезированных ионообменным способом [67;с.1312-1322. 68;с.578-581. 69;с.83-87], где исходя из валентно-конфигурационных изменений примесей получают информацию о структурных изменениях. В таких исследованиях парамагнитные ионы  $W^{4+}$  [70;с.1296-1300],  $Cu^{2+}$  [68;с.578-581],  $Fe^{3+}$  [69;с.83-87]) и др. применяются в качестве зонда для изучения состояния стекла и протекающих в них различных процессов.

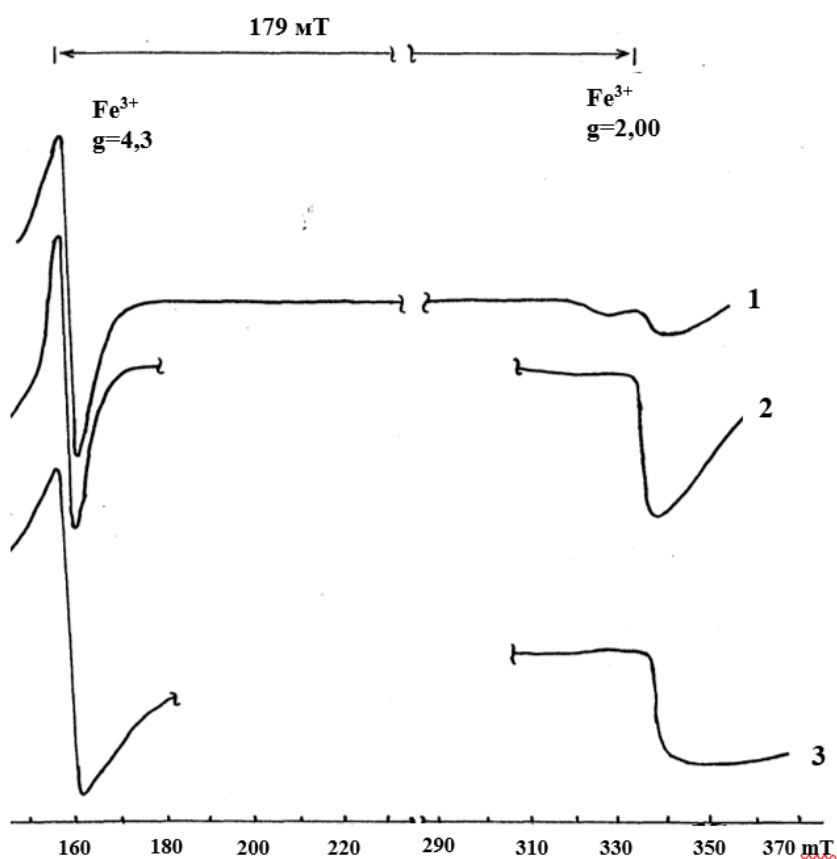
Ионы-индикаторы так же широко применяются при исследовании процессов с применением оптической спектроскопии [129;с.3152-3155] и люминесцентных методов. Например, примеси ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$  удобно использовать при абсорбционных исследованиях [129;с.3152-3155], а ионов  $Ag^+$ ,  $Cu^+$  – при изучении процессов люминесценции в видимой и ближней УФ части спектра [130;с.22-28. 128;с.23-69. 131;с.4422].

Нами в работах [69;с.83-87, 120;№1766044. 132;с.169-173. 133;с.47-48. 122;с.313-322. 134;с.16-17. 124;с.163-164. 135;с.324-326. 136;с.344-346. 137;с.110-112] в качестве индикаторных использовались ионы  $Fe^{3+}$ , представляющие собой наиболее распространенную примесь практически во всех силикатных стеклах. Состояние ионов железа в различных стеклах, полученных традиционным высокотемпературный синтезом, изучено различными методами [138;с.266-277. 129;с.3152-3155. 132;с.169-173].

Так как метод ЭПР-спектроскопии является одним из точных методов, широко используемых для исследования состояния РПЦ, и успешно

применяется при изучении валентных и координационных изменений ионов железа, то в дальнейшем, в качестве одного из методов исследования процессов ионного обмена, мы будем использовать метод ЭПР-спектроскопии. Составы исследованных нами стекол приведены в таблице 2.1.

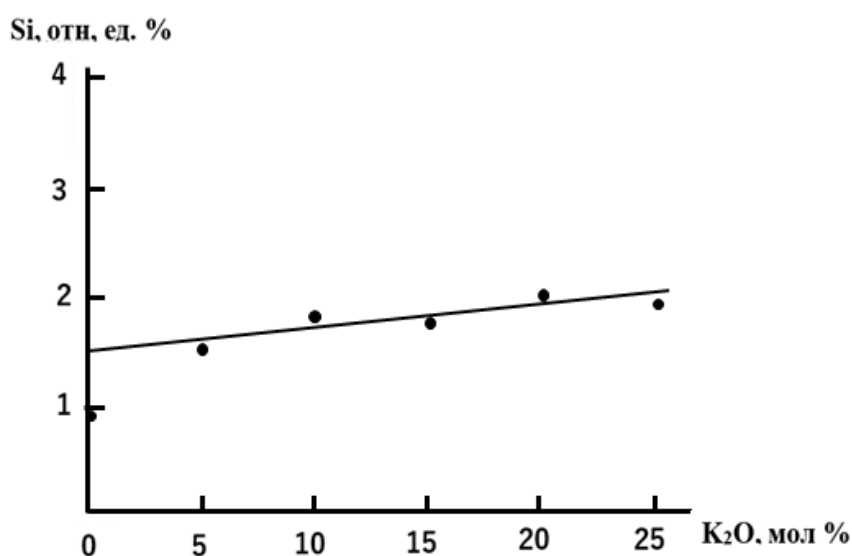
Известно [132;с.169-173. 139;с.2517-2524. 76;с.1477-1493. 140;с.753-758], что ионы  $Fe^{3+}$  в стеклах могут находиться как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координациях. При этом обычно ионы, находящиеся в тетраэдрической координации, дают сигнал в спектрах ЭПР с g-фактором, равным 4,3, а ионы в октаэдрической координации - с  $g=2,00$ . На рисунке 3.1 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.



**Рис. 3.1. Спектры ЭПР  $Fe^{3+}$ : 1 - в натриевом стекле №1, 2 - в натриевом стекле №1, подвергнутом ионообменной обработке в расплаве соли  $KNO_3$  и 3 - калиевом стекле №6 [115;с.126-129]**

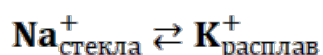
На основании рассчитанных площадей сигналов с  $g = 2,00$  (величина  $S_2$ , где  $i$  - изменение содержания  $Fe^{3+}$  в стекле) и  $g = 4,3$  (величина  $S_4$ ) получены данные для сравнения изменений интенсивности сигналов. Из сопоставления величин нормализованных площадей для стекол одинакового состава установлено, что усредненная относительная погрешность определения содержания ионов  $Fe^{3+}$  составляет около 10 %

Исследования показали, что с увеличением содержания  $K_2O$  в составе стекол в общем содержании ионов железа доля ионов  $Fe^{3+}$  увеличивается (смотрите рисунок 3.2), что связано с различием в окислительно-восстановительных условиях синтеза стекол.



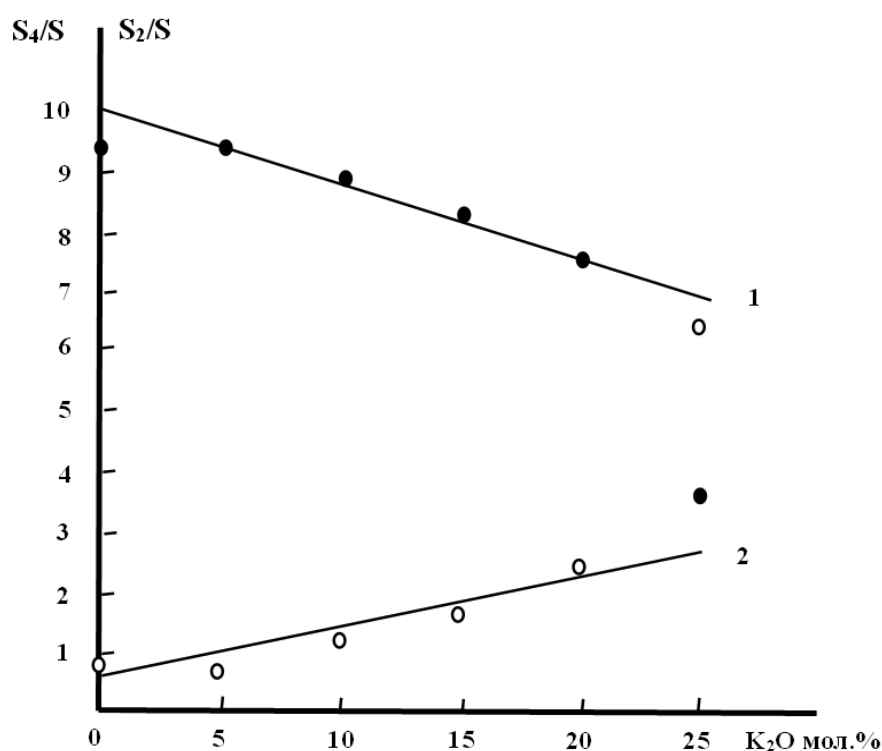
**Рис. 3.2. Зависимость доли трехвалентного железа  $Fe^{3+}$  по данным ЭПР от содержания  $K_2O$  в ряду исследованных стекол [115;с.126-129]**

### **3.3. Валентно-конфигурационные изменения ионов $Fe^{3+}$ в щелочносиликатных стеклах при низкотемпературном ионом обмене**



На рисунке 3.3 представлены зависимости относительных площадей от содержания  $K_2O$  в ионообменных стеклах исследованного ряда, характеризующие изменение состояния ионов  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической (кривая

1) и октаэдрической (кривая 2) координации, откуда видно, что при увеличении содержания  $K^+$  в стеклах наблюдается увеличение доли ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся в октаэдрической координации, и уменьшение доли  $Fe^{3+}$ , находящихся в тетраэдрической координации. Из рисунка видно, что для стекла, содержащего 25 мол. %  $K_2O$ , наблюдается отклонение значений относительных площадей от общего хода зависимости, что можно связать с большим содержанием железа в этом стекле (см. табл. 2.4.). Таким образом установлено, что в ряду смешанных натриево-калиево силикатных стекол доля ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации возрастает при увеличении содержания  $K_2O$ . Полученный результат можно объяснить следующим образом. Близость размеров радиусов ионов калия и кислорода обуславливает высокую симметрию ионов  $Fe^{3+}$  в калиевых стеклах по сравнению с натриевыми стеклами, что может способствовать увеличению концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрическом окружении в калиевых стеклах [141;с.895-890].



**Рис. 3.3. Зависимости относительных интенсивностей сигналов ЭПР  $Fe^{3+}$  в тетраэдрической (1) и октаэдрической (2) координации от содержания  $K_2O$  в стеклах исследованного ряда [141;с.895-890]**

Проведенные нами исследования ионообменных процессов в натриево-силикатных стеклах с примесью железа показывают, что, как и в стеклах, синтезированных традиционным высокотемпературным методом [142;с.219-227], в стеклах, синтезированных ионообменным способом, изменение концентрации ионов железа приводит к антибатным изменениям интенсивностей сигналов ЭПР с  $g=4,3$  и с  $g= 2,00$ : с повышением содержания ионов железа в стекле происходит падение интенсивности сигнала с  $g= 4,3$  и повышение интенсивности и ширины сигнала с  $g= 2,00$ , то есть независимо от способов синтеза стекол замещение ионов  $Na_2O$  на  $K_2O$  сохраняется отношение равновесия между октаэдрическими и тетраэдрическими конфигурационными состояниями ионов трехвалентного железа.

Различия в ионных радиусах ионов-диффузантов в отличие от эффузантов обуславливает рост искажений симметрии центров, что, вероятно, и ведет к возникновению локальных напряжений и образованию вследствие этого слоев с волноводными свойствами. Зависимость ширины линий ЭПР от напряжений отмечена также в работе [115;с.126-129]. Следовательно, диффузия одностипных ионов к возникновению искажений не ведет, а напротив способствует росту симметрии комплексов, поэтому дополнительных локальных напряжений не возникает.

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.



### § 3.4. Изучение гамма-облученных ионообменных щелочносиликатных стекол

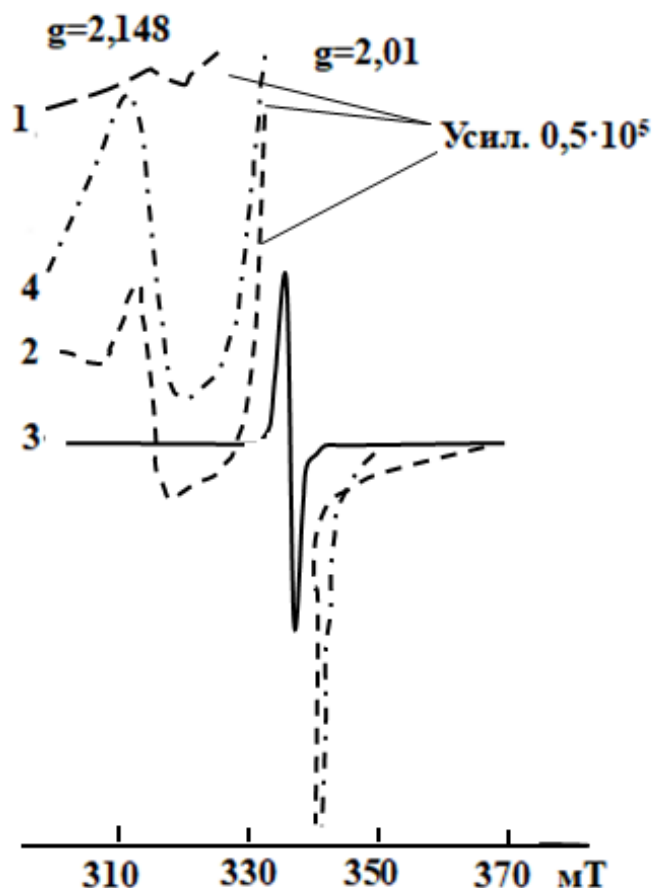
Быстрое развитие градиентной и интегральной оптики определяет интенсивное исследование оптических и спектральных свойств ионообменных стекол. В работах [68;с.578-581. 69;с.83-87] изучались состояния различных ионов-индикаторов в ионообменных стеклах. Настоящий раздел является продолжением этих работ и посвящен исследованию состояний ионов железа и центров ионообменного щелочносиликатного стекла, подвергнутого  $\gamma$  – облучению [69;с.83-87, 131;с.21-69, 120;№1766044. 132;с.169-173. 133;с.47-48. 122;с.313-322. 134;с.16-17. 124;с.163-164. 135;с.324-326. 136;с.344-346. 137;с.110-112. 144;с.138-145. 240;с.22-25].

На ранее приведенном рисунке 3.1 показаны ЭПР - спектры натриевого и калиевого стекла, подвергнутого ионообменной обработке в  $KNO_3$ , где аналогично результатам работы [66;с.895-900], наблюдаются сигналы с  $g=4,3$  и  $g= 2,0$  для ионов  $Fe^{3+}$ , находящихся, соответственно, в тетраэдрической и октаэдрической координациях. Ионообменная обработка приводит к увеличению общего содержания ионов  $Fe^{3+}$  за счет окисления части ионов  $Fe^{2+}$  и возрастания доли  $Fe^{3+}$ , находящихся в октаэдрической координации.

Происходящие изменения конфигурационных состояний ионов железа и создание собственных радиационных дефектов в сетке стекла при облучении гамма-лучами должны проявляться в ЭПР-характеристиках исследованных образцов. Спектры ЭПР, приведенные на рисунке 3.4, отражают такие изменения. Действительно, на этих спектрах видны сигналы не только от ионов  $Fe^{3+}$ , но имеются новые сигналы с  $g = 2,010$  и  $g= 2,148$ . Если первый из этих сигналов связан с немостиковыми кислородами в сетке стекла [145;с.11-19] и обнаруживается в натриевых и калиевых силикатных стеклах, синтезированных традиционным высокотемпературным методом, а также в ионообменных стеклах, то второй сигнал уверенно обнаруживается

только в гамма-облученном высокотемпературном калиевом и ионообменном стеклах с малыми концентрациями железа.

Этот сигнал с полушириной  $\Delta H = 43$  эрстед раньше в литературе не обсуждался, и, пока его природа не установлена, в настоящей работе он не будет рассматриваться.



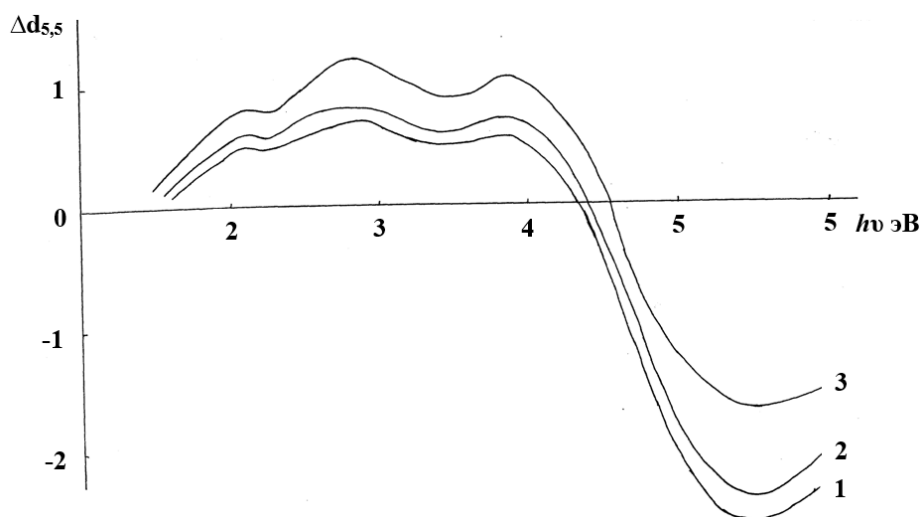
**Рис.3.4. Спектры ЭПР гамма-облученных дозой  $10^6$  Р натриево-силикатного стекла состава №1 (1), калиево-силикатного стекла состава №6 (2-3) и натриево-силикатного стекла состава №1 (4), подвергнутого ионнообменной обработке в растворе  $KNO_3$ . Во всех стеклах содержатся примеси железа  $1,2 \cdot 10^{-2}$  вес%. Спектры 2 и 3 записаны при усилениях  $10^3$  и  $0,5 \cdot 10^5$ , соответственно [115;с.126-129]**

Анализ спектров (смотрите рисунок 3.4) 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  $\gamma$  - облучении происходит восстановление ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

В спектрах оптического поглощения гамма-облученных образцов  $25\text{Na}_2\text{O}\cdot 75\text{SiO}_2$  с примесью железа  $10^{-3} \%$  обнаружены полосы поглощения в областях 2,0; 2,8; 4,1 эВ. Эти полосы обусловлены собственными дырочными центрами силикатных стекол [146;с.190-194]. С повышением содержания ионов Fe в стеклах увеличивается интенсивности этих полос. Сравнительными исследованиями традиционных высокотемпературных и ионообменных стекол установлено, что радиационные дырочные дефектные центры больше наводятся в ионообменных стеклах. Однако при этом получается некоторая неувязка с результатами работы [93;с.21-29]. Дело в том, что, как видно из рисунка 3.5, после ионообменной диффузии не только увеличивается наведенное радиацией поглощение, но одновременно уменьшается и просветление, хотя, как следует из предыдущих наших данных, количество трехвалентного железа в результате ионообменных процессов возрастает. Отсюда следует, что область просветления не связана исключительно с присутствием в стекле трехвалентного железа, которое под действием радиации меняет свое валентное состояние, а в ней наличествует также наложение полосы наведенного поглощения от радиационных центров. Наблюдаемое просветление есть конкурентный процесс между исчезающей полосой поглощения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и индуцируемой радиацией полосой поглощения в этой же области спектра, что вытекает из полученных нами данных.



**Рис. 3.5. Спектры наведенного радиацией дополнительного поглощения в стекле состава  $25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 75 \text{ SiO}_2$  с примесью железа  $10^{-3} \%$ : 1 - исходное стекло, облученное дозой  $10^6 \text{ p}$ ; 2 - термообработанное ионным обменом в  $\text{KNO}_3$  в течение 24 часов при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , при дозе  $10^6 \text{ P}$ ; 3 - исходное стекло, облученное дозой  $5 \cdot 10^6 \text{ P}$  [115;с.126-129]**

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.

### **§ 3.5. Валентно-конфигурационные изменения в германатных стеклах при низкотемпературном ионном обмене**

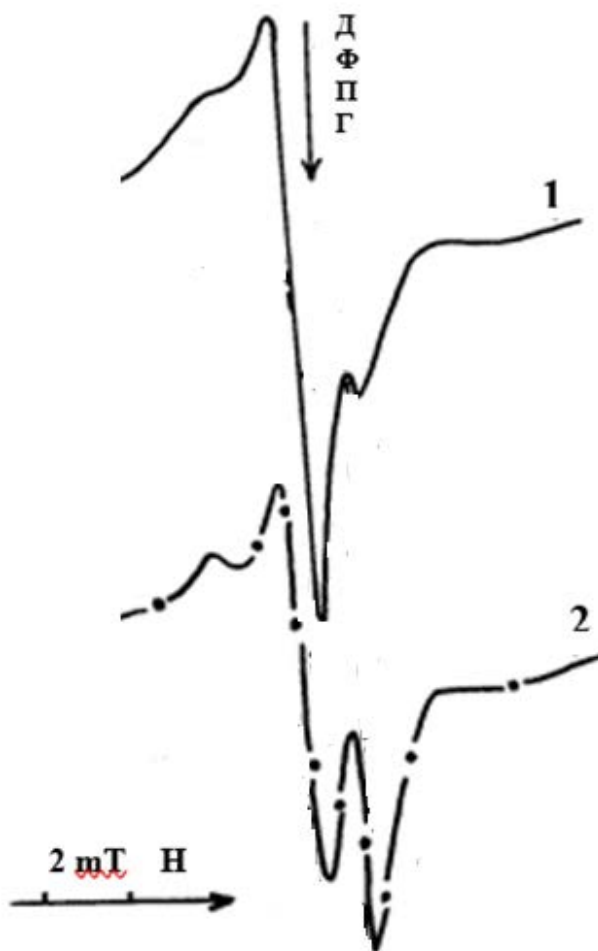
Щелочно-германатные стекла являются одними из эффективных матриц для проведения ионообменных процессов и синтеза на их основе элементов градиентной и интегральной оптики [141;с.885-890. 115;с.126-129.

129;с.3152–3155]. Изменения показателя преломления германатных стекол при ионообменной диффузии щелочных металлов больше, чем перепад показателя преломления по сравнению с силикатными, боратными и фосфатными стеклами [146;с.190-194], что дает возможность утверждать о том, что на основе щелочногерманатных стекол возможно создание более качественных высокотемпературных самофокусирующих элементов интегральной оптики. Имеется множество исследовательских работ по изучению дефектных состояний щелочногерманатных стекол методом ЭПР спектроскопии [147;с.2912-2926. 148;с.213-226. 149;с.30-49. 150;с.399-412. 151;с.46-50. 152;с.160-161. 153; ISSN 2181-0842], однако в этих работ почти отсутствуют исследования структурных изменений с применением парамагнитной спектроскопии.

Нами в данном разделе на основе работ [154;с.48-50. 155;с.130-131] впервые предпринимается попытка восполнить это пробел. Для этой цели были синтезированы две группы щелочно-германатных стекол. Первая группа образцов синтезирована с постоянным содержанием оксида алюминия  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ , а вторая – с постоянным содержанием оксида галлия  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ . (см. раздел § 2.1.4.). В процессе синтеза в обеих группах стекол до 25 мол% оксид  $\text{Na}_2\text{O}$  замещался на оксид  $\text{K}_2\text{O}$ .

На рисунке 3.6 приведены типичные спектры ЭПР щелочногерманатных 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 стекла, которые авторами работы [71;с.33-38] приписываются  $E'_{\text{Ge}}$ -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 пероксид с радикалами  $\text{Ge} - \text{O} - \dot{\text{O}}$  [131;с.13(19):4422. 132;с.169-173]; пероксидные радикалы находятся в октаэдрической координации.



**Рис. 3.6. 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) [154;с.48-50]**

В германатных стеклах характерный ЭПР сигнал с  $g=1,995$  приписывается трехвалентным ионам германия, расположенным в тетраэдрическом окружении [131;с.13(19):4422. 156;с.1306-1310]. Амплитуда этого сигнала увеличивается и изменяется форма спектра с повышением содержания калия в стеклах.

Сигнал с  $g=1,987$  ( $\Delta H=8-10$  Э) в оксидных стеклах авторами работ [157;с.27-35. 158;с.130-135. 159;с.130-131] связывается с метастабильными гидроксильными группами; количество таких центров в стеклах зависит от наличия и концентрации оксида калия в составе исследуемых стекол.

Результатами экспериментальных исследований, приведенных нами в работе [154;с.48-50], установлено, что повышение в составе щелочногерманатных стекол концентрации окиси  $K_2O$  обуславливает структурное преобразование сетки германатного стекла, в результате которого амплитуда ЭПР сигнала пероксидных радикалов, находящихся в октаэдрическом окружении, увеличивается, а сигнал  $E'_{Ge}$ -центров, расположенных в тетраэдрическом окружении, уменьшается (смотрите таблицу 3.3).

**Таблица 3.3**

**Зависимость изменения координации германия в процессе ионного обмена при температуре 400°C [154;с.48-50]**

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

### **Выводы по третьей главе**

1. Впервые в силикатных стеклах К-8 обнаружено явление радиационно-ускоренной диффузии щелочных катионов в поле воздействия  $\gamma$ -облучения и экспериментально показана возможность использования

радиационно-стимулированной диффузии для увеличения скорости ионообменного формирования волноводных слоев в стеклах.

2. Разработан способ получения волновода на основе щелочносиликатного стекла путем низкотемпературной термообработки стекла в щелочном расплаве соли, в котором, с целью повышения ПП, число волноводных мод и толщины волноводного слоя, термообработка стекла в расплаве ведется в гамма-поле;
3. Показано, что частичная перестройка координационного состояния германия при ионном обмене в германатных стеклах аналогична ситуации изменения состояния ионов железа, наблюдаемой в щелочно-силикатных стеклах.
4. При ионообменной обработке изменяется не только состояние примесных ионов  $Fe^{3+}$ , но и сама подсистема в неупорядоченных центрах в сетке стекла, что отражается на различии индуцированных РПЦ (немостиковых кислородных центров) в этих нерегулярностях. Это указывает на перестройку структуры стекла в процессе низкотемпературного ионного обмена.
5. В процессе ионного обмена изменение электронной подсистемы стекла (изменение валентного состояния ионов железа) может привести к изменению фоточувствительных свойств стекла. Этот процесс необходимо учитывать при создании фоточувствительных элементов градиентной и интегральной оптики методом ионного обмена, что может быть использовано при синтезе новых оптических и наноматериалов.



## ГЛАВА IV. ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОСФАТНЫХ СТЕКЛАХ

### § 4.1. Ионообменное фосфатное стекло

В литературе имеется большой набор работ [160;с.577-631. 161;с.72-81. 162;с.144. 163;с.10-26. 165;с.149-150. 166;с.535-538. 167;с.344-352. 168;с.44-50], посвященных обсуждению результатов исследования свойств ионов серебра в различных стеклах, синтезированных традиционным высокотемпературным способом. Это обстоятельство отчасти обусловлено тем, что фосфатные стекла, активированные ионами серебра, применяются в дозиметрии ядерных и ионизирующих излучений [164;с.334-336. 169;с.170]. Экспериментально установлено, что в высокотемпературных фосфатных стеклах, активированных ионами серебра, под действием облучения образуются радиационные дефектные центры типа атомарного серебра  $Ag^{\circ}$ , кластеры из ионов серебра  $Ag^{(n-1)+}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), ион-радикалы фосфора  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  [171;с.42].

Экспериментальные результаты работ [147;с.2912-2926. 149;с.30-49. 139;с.399-412 и др.] показывают возможности образования в ионообменных фосфатных стеклах РПЦ, аналогичных центрам в традиционных фосфатных стеклах с добавками серебра, полученных высокотемпературным синтезом. Однако, до наших исследований [171;с.42] систематическое изучение радиационных центров, в том числе и центров с участием серебра, в ионообменных фосфатных стеклах не было проведено.

### § 4.2. Серебро в ионообменных фосфатных стеклах

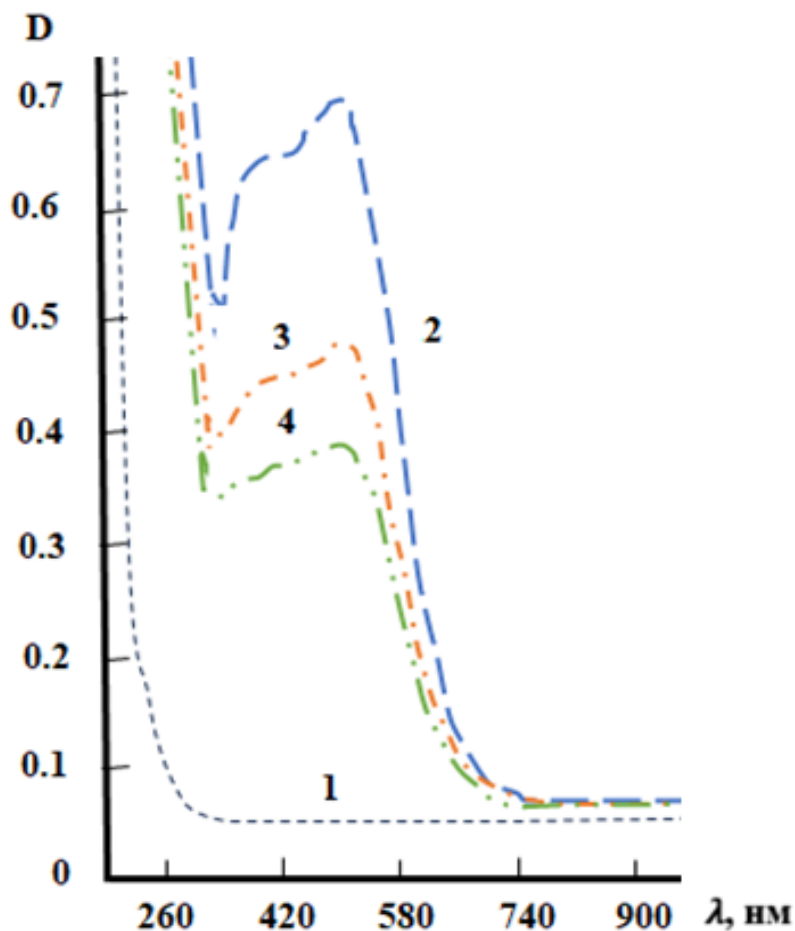
Как было отмечено, стекла можно легировать путем низкотемпературного ионного обмена (НИО). Для ионного обмена наиболее часто используется процесс  $Na_{\text{стекла}} \rightarrow Ag_{\text{расплав}}$ , что обусловлено низкой стоимостью солей натрия, высокой подвижностью ионов  $Na^+$  в сетке стекла по сравнению с более крупными ионами калия, рубидия и цезия, близостью

ионных радиусов серебра и натрия в сетке стекла по сравнению с более крупными ионами, близостью ионных радиусов серебра и натрия [172;с.25-26]. Однако, характеристики РПЦ, создаваемых в низкотемпературных фосфатных стеклах исследованы недостаточно подробно. Поэтому для исследования различных характеристик ионов серебра в стеклах, синтезированных методом НИО, нами был проведен ионный обмен в фосфатных стеклах, составы которых приведены в разделе § 2.1.5.

Для внедрения ионов серебра в стекло методом ионного обмена чаще всего используется нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), который обладает относительно низкой температурой плавления. Кроме того, возможно использование смесей нитрата серебра с другими солями, например, нитратом натрия, при этом вторая соль выбирается в соответствии с составом стекла, чтобы избежать трёхкомпонентного ионного обмена. Использование смеси солей нитратов вызвано не только соображениями экономии (нами показано, что, использование расплава  $10\text{AgNO}_3/90\text{NaNO}_3$  приводит к такому же приросту показателя преломления, как и использование чистого нитрата серебра), но и необходимостью снижения температуры ионного обмена. Так, например, температура плавления нитрата серебра составляет  $210^\circ\text{C}$  [172;с.25-26]. Для получения равномерного распределения профиля ионов серебра по всей площади стеклянной подложки поверхность образца тщательно очищалась спиртом, так как наличие пыли или следов органических веществ оказывает влияние на диффузионные процессы.

Исходные стекла до ионного обмена были прозрачными и в спектральной области 190-1100 нм не имели полос поглощений. Край поглощения находился при  $\sim 195$  нм (смотрите рисунок 4.4, кривая 1). После облучения образцов  $\gamma$ -лучами изотопа  $\text{Co}^{60}$  дозой  $2 \cdot 10^5$  Р при мощности дозы 100 Р/с край поглощения сдвигался в область меньших энергий в спектре оптического поглощения, а в видимой области наводились характерные для фосфатных стекол полосы радиационных центров окраски, представляющие собой суперпозицию двух широких полос с максимумами на длинах волн 410

и 520 нм (смотрите рисунок 4.4, кривая 2). Со временем плотность окраски облученных образцов уменьшалась (смотрите рисунок.4.4, кривые 3 и 4).



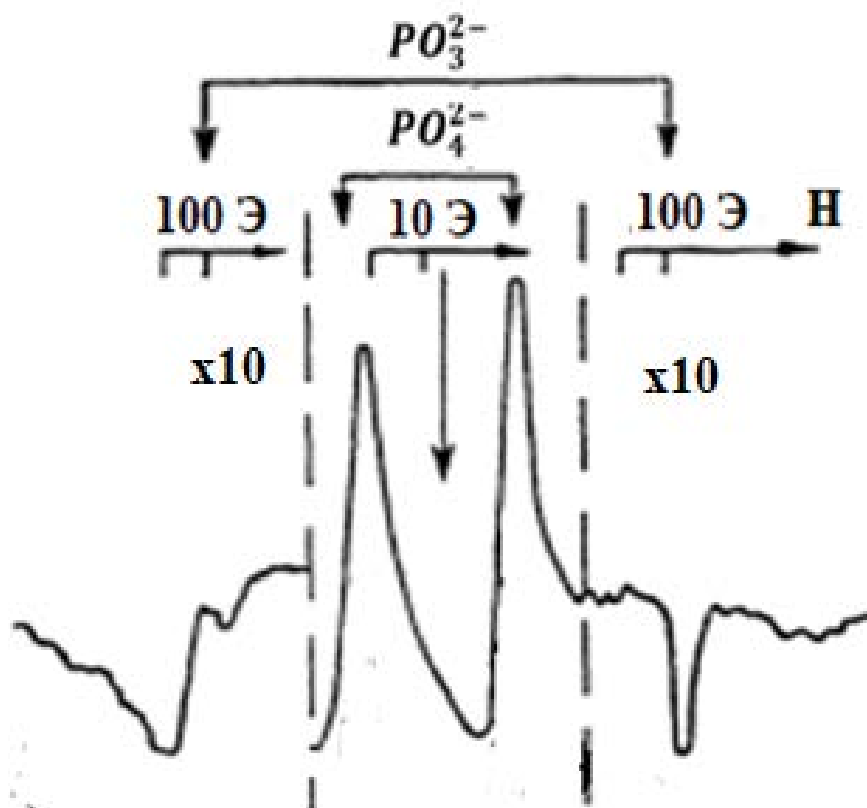
**Рис.4.4. Спектры ОП при комнатной температуре исходного необлученного образца фосфатного стекла (1), сразу после облучения до дозы гамма-лучей  $2 \cdot 10^5$  Р (2), через сутки (3) и трое суток после облучения (4) [241;с.60-63]**

Согласно существующим представлениям [173;с.443-449], за наведенное в видимой области спектра поглощение 410 и 520 нм ответственны парамагнитные дырочные центры, связанные с полиэдрами  $[\text{PO}_4]$  и  $[\text{PO}_3]$ . Полоса поглощения с максимумом 520 нм традиционно приписывается дырочным собственным центрам окраски  $\text{PO}_4^{2-}$  [173;с.443-449. 174;с.14-15. 176;с.349-354], полоса поглощения с максимумом в области 370-400 нм,

согласно представлениям, развитым в [175;с.350-359. 173;с.349-354], является суперпозицией двух полос поглощения с максимумами 370 нм и 400-450 нм. Согласно модели [173;с.349-354], полоса с максимумом 370 нм принадлежит собственным электронным центрам  $PO_3^{2-}$  [177;с.1117-1120. 178;с.233-237. 176;с.349-354], а полоса с максимумом в области 400-450 нм принадлежит собственным дырочным центрам  $PO_3^{2-}$  [173;с.443-449. 175;с.349-354].

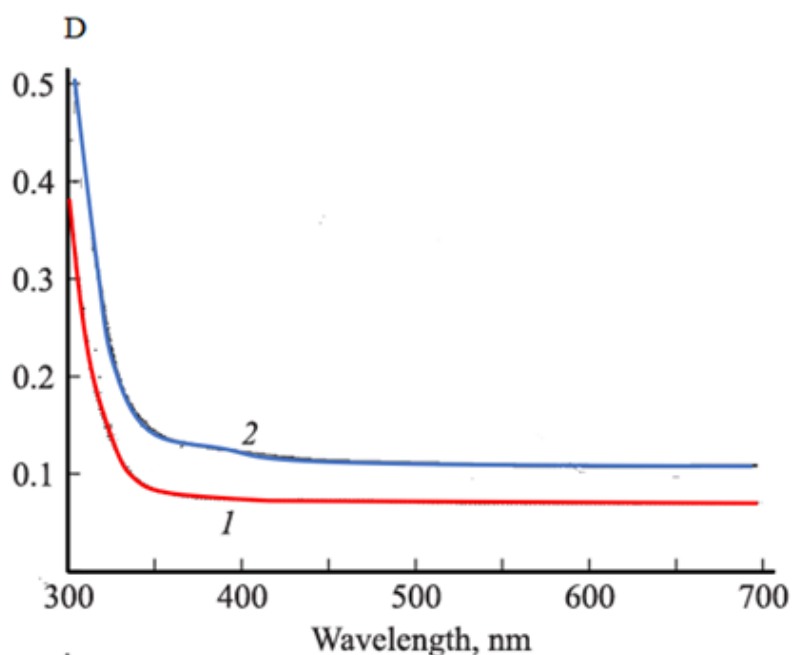
Таким образом, полосы поглощения центров  $PO_3^{2-}$ , в зависимости от того, имеет ли этот центр электронный или дырочный характер, несколько отличаются.

Одновременно регистрируются спектры ЭПР от ион-радикалов  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  [173;с.443-449. 174;с.14-18] (смотрите рисунок 4.5).



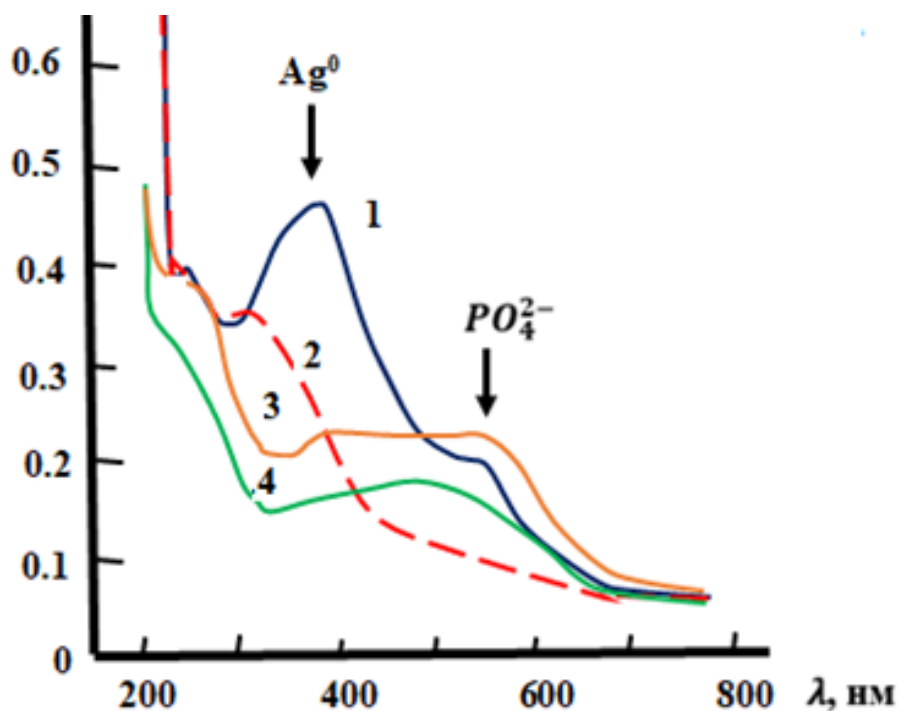
**Рис.4.5. Спектры ЭПР исходного гамма-облученного при комнатной температуре дозой  $2 \cdot 10^5$  Р фосфатного стекла [171;с.42, 241;с.60-63]**

При термообработке фосфатных стекол в расплаве солей  $10\text{AgNO}_3 + 90\text{NaNO}_3$  происходит ионообмен  $\text{Ag}_{\text{расплав}} \rightarrow \text{Na}_{\text{стекло}}$ , в результате чего ионы  $\text{Ag}^+$  входят в приповерхностный слой стекла из расплава, и стекло становится легированным. При этом спектры поглощения образцов после облучения несколько увеличиваются по всей спектральной области, а край поглощения сдвигается в длинноволновую область (смотрите рисунок 4.6).



**Рис. 4.6. Спектры поглощения исходного нелегированного (1) и легированного серебром ионообменным способом (2) фосфатных стекол [241;с.60-63]**

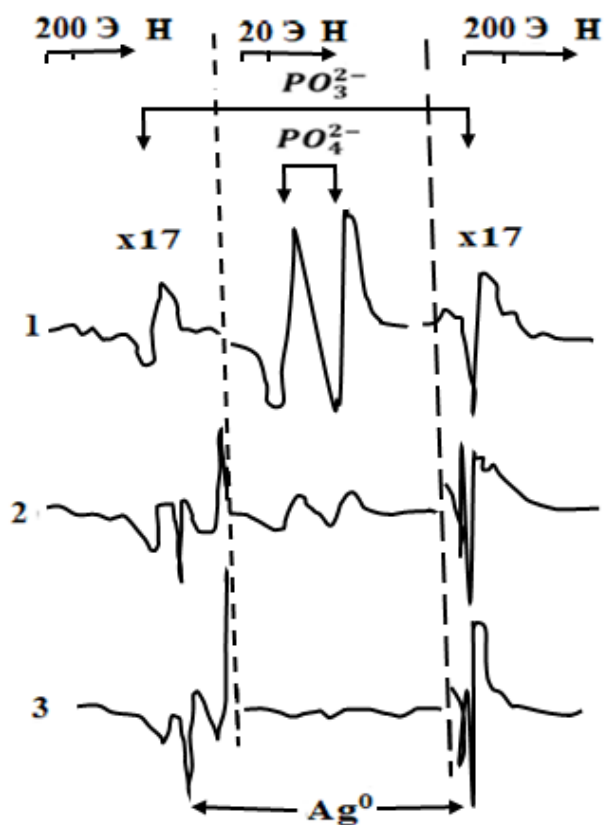
При облучении образцов гамма лучами  $\text{Co}^{60}$  при  $T=80\text{ K}$  до дозы  $3 \cdot 10^2\text{ P}$  в спектре образцов проявляются полосы поглощения (смотрите рисунок 4.7): в спектре нелегированного образца проявляются те же полосы поглощения при 410 и 520 нм, обусловленные  $\text{PO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_3^{2-}$  центрами (смотрите рисунок 4.4, кривые 3 и 4), которые наблюдаются в облученных при комнатной температуре стеклах, легированных серебром, синтезированных традиционным высокотемпературным способом (смотрите рисунок 4.4).



**Рис.4.7. Спектры оптического поглощения исходных неактивированных (3,4) и активированных ионообменным способом серебром (1, 2) фосфатных стекол, облученных при  $T=80$  К до дозы  $3 \cdot 10^2$  Р (1,3) и нагретых после облучения до комнатной температуры (3,4) [241;с.60-63]**

Отличие заключается только в том, что во время облучения при азотной температуре  $PO_3^{2-}$  - центров образуется несколько меньше, по сравнению с  $PO_4^{2-}$  центрами. Также в легированных образцах очень сильно подавлены интенсивности полос 410 и 520 нм, и в спектре появляются новые полосы поглощения при 230 и 370 нм, обусловленные активатором серебра.

Как уже было отмечено, в спектрах ЭПР нелегированных образцов обнаруживаются сигналы от  $PO_4^{2-}$  и  $PO_3^{2-}$  центров (смотрите рисунок 4.5 и 4.8, 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 (смотрите рисунок 4.8, кривые 2 и 3).

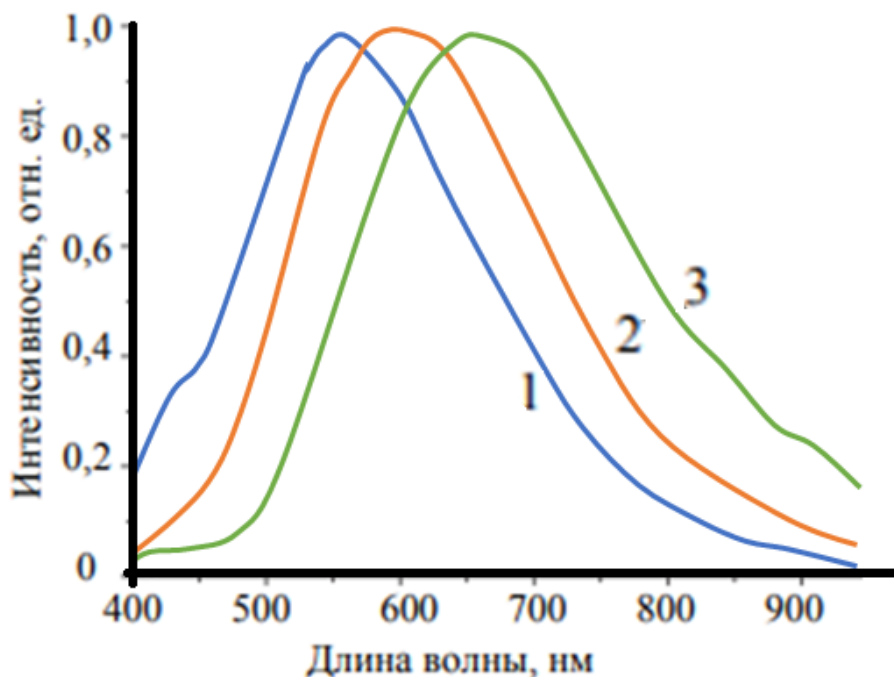


**Рис. 4.8. Спектры ЭПР фосфатных стекол, облученных до дозы  $2 \cdot 10^5 R$  при  $T=80 K$  и зарегистрированных при  $300 K$ : 1— неактивированное; 2 – активированное серебром традиционным высокотемпературным синтезом; 3 — активированное методом НИО [171;с.42. 241;с.60-63]**

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.

На рисунке 4.9 приведены нормированные спектры люминесценции образцов фосфатного стекла, активированного ионами  $Ag$ . При возбуждении на полосе поглощения  $Ag^0$ - центров (420 нм) в стеклах, синтезированных и традиционным высокотемпературным методом, и в стеклах, подвергнутых низкотемпературной ионной обработке в течении 5 минут, обнаруживаются полосы малоинтенсивной фотолюминесценции (ФЛ) с максимумами 555 нм

(кривая 1). Увеличение времени ионного обмена приводит к смещению максимума полосы ФЛ в длинноволновую сторону (кривые 2 и 3) и увеличению ее интенсивности. Смещение максимума ФЛ может быть обусловлено увеличением плотности поглощения кластеров серебра в УФ области спектра и реабсорбцией коротковолновой части излучения  $Ag^0$ -центров.



**Рис. 4.9. Нормированные спектры люминесценции образцов фосфатного стекла после ионного обмена и последующей термообработки в течение 3 ч. Время ионного обмена: 5 мин (1), 30 мин (2), 9 ч (3) [241;с.60-63]**

Авторы [83;с.535-538. 179;с.054313-1-054313-9] на основе подобных исследований выдвинули предположение о существовании в полученных ими стеклах нелюминесцирующих наночастиц серебра, а также люминесцирующих ионов  $Ag^+$  и пар  $Ag^+-Ag^+$  и  $Ag^+-Ag^0$ . Результаты предшествующих работ [180;с.44-50] указывали, что введенное в состав силикатных стекол серебро существует только в трех формах:  $Ag^+$ ,  $Ag^0$  и  $Ag^+-Ag^+$ . 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  $Ag \rightarrow Ag^+ - Ag^0 \rightarrow Ag^+ - Ag^+$  [79;с.15-26].

### **4.3. Стеклообразное гранулированное удобрение продолжительного действия на основе фосфатного стекла**

Одним из крупных направлений агрохимической промышленности с середины XX в. является производство удобрений продолжительного действия. В отечественной литературе отсутствует чёткое определение этого вида удобрений. Под ним, а также синонимичными терминами – медленнодействующими, продлённого действия, длительно действующими, удобрениями с повышенным коэффициентом использования – понимают разнородные в химическом и физическом отношении продукты, в которых элементы питания, находящиеся в недоступной для растений форме, при попадании в почву с относительно низкой скоростью трансформируются в доступную. К этой группе удобрений нередко причисляют композиции, содержащие ингибиторы нитрификации [181;с.854. 182;с.287; 183;с.712]. Наиболее распространёнными удобрениями продолжительного действия являются азотные, однако современный ассортимент включает также фосфорные, калийные, комплексные и микроудобрения [184;с.2-51. 185;с.163. 186;с.41598-022-18867-5].

Перспективность использования продолжительных форм удобрений обусловлена целым рядом преимуществ, самое основное – значительно снижаются потери элементов питания [185;с.163. 187;с.2219-2230].

Одними из перспективных форм удобрений пролонгированного действия являются матричные медленнодействующие удобрения. Это - группа удобрений, в которых питательные вещества химически или физически удерживаются внутри матрицы носителя. Спектр материалов, используемых в качестве матрицы, довольно широк – синтетические полимеры, стекло, природные органические соединения (полисахариды, лигнин и т.п.).

Нами разработано [188;с.47-49. 189;А.С.№1742276. 190;с.113-114] 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. Микродобавки способствуют длительному сохранению питательных веществ в доступной форме и снижению их необменного поглощения почвой (смотрите таблицу 4.1). Скорость растворения удобрения регулируется в основном введением в его состав окиси алюминия в количестве 1-15 мол.‰, а также размером гранул в зависимости от особенностей влажности и характера почв. При содержании  $Al_2O_3$  1 % моль гранула объемом  $0,12\text{ см}^3$  полностью растворяется в почве за 36 месяцев. Зависимость скорости растворения стекол от процентного содержания исходных компонентов, в частности  $Al_2O_3$ , приведена в таблице. Микродобавки окислов цинка, бора, кобальта в удобрении способствуют длительному сохранению питательных веществ в доступной форме и снижению их необменного поглощения почвой, что важно в орошаемом земледелии для повышения урожайности. Предлагаемые удобрения испытывались в полевых условиях на урожайность томатов, картофеля и хлопчатника. Наилучшим составом по своему действию оказался состав II, где содержится  $P_2O_5$ -40% и  $K_2O$ -31.5%, которые увеличивали урожайность томата на 35-40 ц/га. картофеля на 15-20 ц/га, а хлопчатника на 1,0—2.0 ц/га.

В качестве сырья для выработки удобрения использовали отходы производства оптического стекла, а стеклообразователем служит фосфорный

ангидрид. Содержание  $P_2O_5$  находилось в пределах 20-80 мас.%. Плавку отходов осуществляли в электропечах, в которых устанавливались емкости с перфорированным днищем, диаметр отверстий составлял примерно 3-6 мм. При 800-960°C емкости постепенно заполняются стеклом в виде боя. Расплавленное стекло вытекает из отверстий в холодный поддон, где образуются гранулы, которые там застывают. Оптимальный диаметр гранул 6 мм. Наличие в составе удобрения микроэлементов позволяет повысить агрохимическую ценность удобрения: урожайность на обычных фосфорных удобрениях составляет 200 ц/га томатов, 320-360 ц/га картофеля, а использование предлагаемого удобрения позволяет получать до 240 ц/га томатов и 340-380 ц/га картофеля [190;с.113-114].

**Таблица 4.1**

**Состав удобрения на основе фосфатного стекла [189; А.С.№1742276]**

| Состав удобрения, мол.%  | Объем стекла гранулы, см <sup>3</sup> | Время полного растворения удобрения в почве |
|--|---------------------------------------|---|
| Предлагаемый<br>I: 80P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 7,5K <sub>2</sub> O - 10CaO<br>- 0,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,3 SiO - 0,3<br>CoO - 0,4 ZnO -1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,06<br>0,12                          | 3-5   |
| II: 40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 31,5K <sub>2</sub> O -<br>15CaO - 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 SiO - 0,5<br>CoO - 2 ZnO -7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | 0,06<br>0,12                          | Более 5 лет                                 |
| III: 20P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 20K <sub>2</sub> O -<br>27CaO - 5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5SiO -<br>3CoO - 5ZnO -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 0,06<br>0,12                          | 7-8 лет                                     |
| Известный  |                                       | 1-3 года                                    |

Стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла, содержащее пятиокись фосфора в качестве стеклообразователя, а также окислы калия, кальция и алюминия, отличается еще тем, что, с целью увеличения срока пролонгированного действия удобрения и улучшения его агрохимических свойств, оно

дополнительно содержит окислы бора, меди, кобальта и цинка при следующем соотношении компонентов, мол. %: пятиокись фосфора 20-80; окись кальция 10-27; окись калия 7,5-31,5; окись алюминия 1-15; окись бора 0,5-5,00; окись цинка 0,40-5,00; окись меди 0,30-5,00; окись кобальта 0,3-3,00.

### **Выводы по четвертой главе**

1. Показано, что в фосфатных стеклах при ионном обмене в расплаве с малым содержанием серебра формируются те же РПЦ:  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2^+$ , образуемые в стеклах того же состава, синтезированных традиционным высокотемпературным способом.
2. Разработано стеклообразное гранулированное удобрение на основе фосфатного стекла, содержащее пятиокись фосфора в качестве стеклообразователя, а также окислы калия, кальция и алюминия, отличающееся тем, что, с целью увеличения срока пролонгированного действия удобрения и улучшения его агрохимических свойств, оно дополнительно содержит окислы бора, меди, кобальта и цинка.
3. Перспективность использования пролонгированных форм удобрений обусловлена целым рядом преимуществ, самое основное – значительно снижаются потери элементов питания. Это группа удобрений, в которых питательные вещества химически или физически удерживаются внутри матрицы носителя.

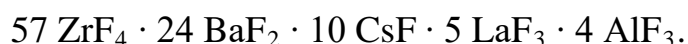
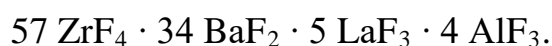
## ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ

### § 5.1. Железосодержащие фторцирконатные стекла

Изучению железосодержащих фторцирконатных стекол посвящено несколько публикаций [29;с.230-232. 191;с.91-115. 192;с.580-584. 193;с.321-323. 194;с.2517-2524].

В работе [191;с.91-115] 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. В работе [29;с.230-232] также отмечается тенденция к образованию кластеров ионами  $Fe^{3+}$ , которая ослабевает с уменьшением содержания железа так, что сигнал ЭПР  $Fe^{3+}$  с  $g = 2,00$ , на основе анализа температурной зависимости его интенсивности, можно приписать «изолированным» ионам. По данным ЭПР  $Fe^{3+}$  основная часть железа в этих стеклах находится в двухвалентном состоянии. В [192;с.580-584] 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 фторцирконатных стекол, причем эксперименты проводились на образцах, в которых железо, содержалось в качестве шихтной примеси, а не специально введенной добавки.

Нами было продолжено ЭПР - спектроскопическое изучение ионов  $Fe^{3+}$  на стеклах с большими концентрациями железа с целью получения дополнительной информации о валентно-координационном состоянии этих ионов в безщелочных и щелочносодержащих стеклах и составов, содержащих от 1 до 4 мол.% железа [193;с.321-323. 195;с.202-211].

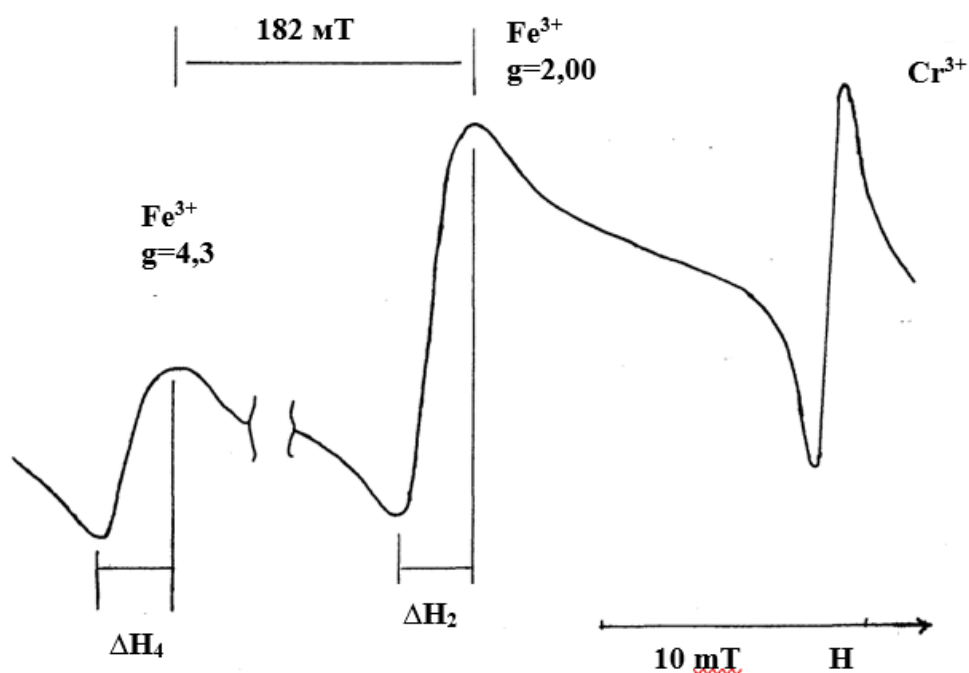


Методика синтеза стекол в платиновых тиглях и способ введения фторида железа описаны в [191;с.91-115].

Спектры ЭПР регистрировались в 3-х сантиметровом диапазоне на радиоспектрометре JES – 3BS – X (JEOL) при температурах 300 и 77 К. При оценке относительных интенсивностей ЭПР-линий ионов  $\text{Fe}^{3+}$  использовался для калибровки образец кристалла рубина  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ . В качестве опорного сигнала использовалась линия  $\text{Cr}^{3+}$  у рубина в области высоких полей, которая не перекрывается сигналом ЭПР. При измерениях относительных интенсивностей сигналов  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g=2,00$  и опорного репера использовался двойной резонатор. В одном резонаторе стоял опорный эталон интенсивности, а в другой резонатор ставились ампулы с измеряемыми образцами. Так как репер дает линию и в области низких полей, которая перекрывается с сигналом  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g=4,3$  искажая его, измерения относительных интенсивностей линий  $\text{Fe}^{3+}$  с  $g=4,3$  и с  $g=2,0$  проводились также без репера в резонаторе, чтобы правильно оценить интенсивность линии с  $g=4,3$ . В последнем случае эталоном для проведения сравнительных количественных измерений служили откалиброванные по рубину с  $g=2,00$ . Типичные спектры ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  рассматриваемых стекол представлены на рисунке 5.1.

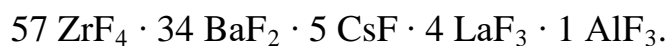
Спектры двух образцов с содержанием железа 1 мол % были измерены при 4,2 К. В них качественных изменений по отношению к более высокотемпературным измерениям при 77 и 300 К не обнаружено. Нами также измерялись железосодержащие стекла разных составов на радиоспектрометре Q- диапазона РЭ-1308 «М».

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.



**Рис. 5.1. Типичные ЭПР-спектры  $\text{Fe}^{3+}$  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 различным содержанием железа [193;с.321-323]**

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 проведения сравнений изменения интенсивности сигналов. В таблице 5.1 приведены такие данные, нормализованные относительно площади соответствующих сигналов стекла состава „а” с 1 мол. % фторида железа.



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 %.

Таблица 5.1

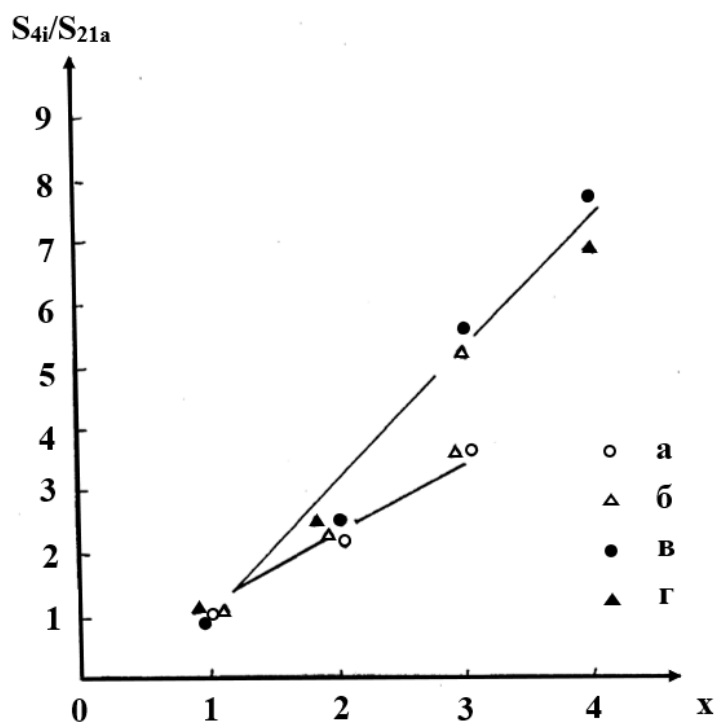
Ширина линий  $\Delta H_4, \Delta H_2$  в мТ сигналов ЭПР ионов  $Fe^{3+}$  с  $g=4,27$  и  $g=2,0$  сигнал, соответственно, и приведенные величины  $S_{4i}/S_{4a}, S_{2i}/S_{2a}, S_i/S_a$  для гамма-облученных железосодержащих стекол при двух температурах

[196;с.34-42. 193;с.321-323]

| 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       |



Результаты, приведенные в таблице 5.1, 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 рисунка 5.2 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 концентрация железа.



**Рис. 5.2.** Зависимость приведенных величин  $S_{2i}/S_{2a}$  усредненных по двум температурам для сигнала ЭПР с  $g = 2,00$  от концентрации фторида железа (обозначения смотрите в таблице 5.1) [196;с.34-42. 193;с.321-323]

Близкие к таковым зависимости наблюдаются в области 1-2 мол % фторида железа. Однако, при более высокой концентрации фторида железа (уже при 3 мол.%) рост величины для  $S_{2i}$  цезий-содержащих стекол опережает рост концентрации железа в составе стекла. В то же время ранее

проведенные исследования показали, что увеличения процессов кластерообразования по сравнению с безщелочными стеклами при этом не происходит [191;с.91-115]. Таким образом, отмеченные закономерности показывают, что введение фторида цезия смещает равновесие между разновалентными формами железа в сторону окисления. По-видимому, ионы цезия способствуют более статистическому распределению ионов  $Fe^{3+}$  в структуре фтороцирконатных стекол.

Как отмечают авторы [192;с.580-584], начиная с работы [194;с.2517-2524], спектры  $Fe^{3+}$  в стеклах рассматриваются на основе спиновой гамильтониана следующего вида:  $H = g_0\beta\vec{H}\vec{S} \cdot DS^2 + E(S_x^2 \cdot S_y^2)$ , где D и E - параметры расщепления основного состояния на тонкую структуру в лигандном поле, отражающие его симметрию;  $S=5/2$  и  $g_0=g$  - фактор свободного электрона. Когда доминирует первый член, т.е.  $E \ll g\beta H$ , наблюдается сигнал при  $g = 2,00$ , когда доминирует последний член, наблюдается сигнал около  $g = 4,27$ , связанный с переходами внутри среднего дублета Крамерса. Изменения в соотношении величины трех входящих в спиновый гамильтониан членов заметно влияют на формулу спектра и приводят к возникновению ассиметрии и дополнительных плеч на линиях и пиков [29;с.230-232. 192;с.580-584]. С уменьшением ромбических искажений (последний член в спиновом гамильтониане), ширина сигнала с  $g = 4,27$  увеличивается, а сигнала с  $g = 2,00$  уменьшается. Сопоставление величин этих ширин во фтороцирконатных и оксидных стеклах показывает, что в первых симметрия выше. Измерения спектров ЭПР  $Fe^{3+}$  в Q - диапазоне, когда перестает выполняться соотношение  $E \ll g\beta H = hv(Q)$  ведет к прекращению регистрации сигнала с  $g = 4,27$  для образцов, у которых он регистрировался в X - диапазоне, когда выполнялось соотношение  $E \ll g\beta H = hv$ , где  $v(x)$  - 9 Гц и  $v(Q)$  - 35 Гц. Из-за этого тонкие различия в симметрии двух типов комплексов трехвалентного железа при высокочастотной регистрации спектров ЭПР  $Fe^{3+}$  не разрешаются. Аналогичные соображения [29;с.230-232] допускают возможность объяснить сужение линии  $g = 2,00$  при переходе

регистрации спектра ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  с X - диапазона на GL - диапазон уменьшением влияния разброса значений параметра D по отношению к первому члену спинового гамильтониана.

Из таблицы 5.1 видно, что ширина линии  $\Delta\text{H}_2$  возрастает с ростом концентрации железа, а ширина линии  $\Delta\text{H}_4$  изменяется незначительно. Это указывает на то, что распределение различающихся по симметрии положений ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в сетке стекла различно и к межионным взаимодействиям склонны более высокосимметричные комплексы.

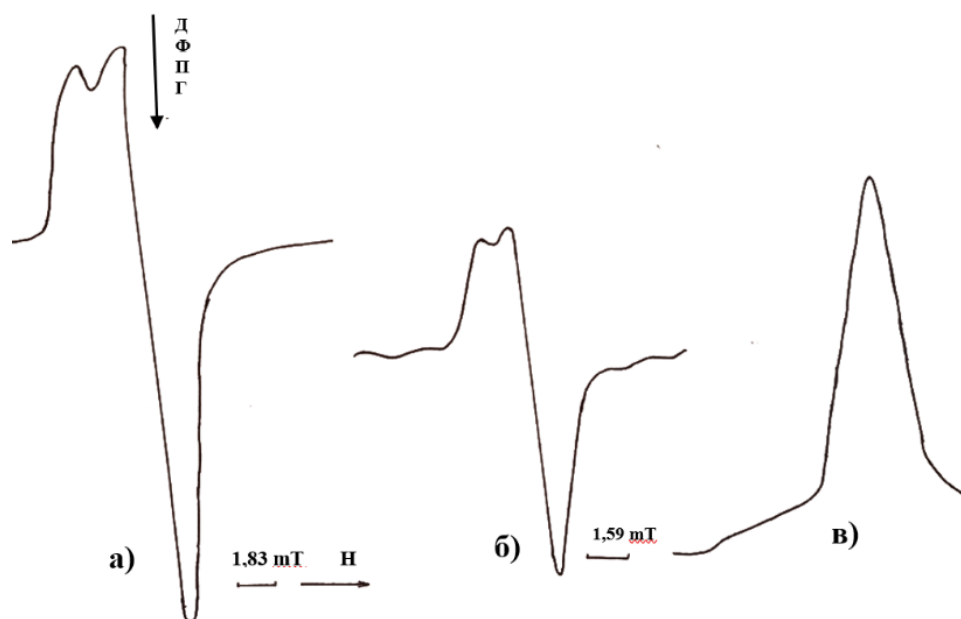
Исследование валентно-координационного состояния ионов железа во фторцирконатных стеклах показало, что при концентрациях фторида железа, начиная с 3 мол%, присутствие цезия способствует переводу ионов железа в трехвалентное состояние. Наличие цезия приводит к более равномерному распределению ионов железа в структуре фтороцирконатных стекол. Комплексы ионов железа во фтороцирконатных стеклах имеют более высокую симметрию, чем в оксидных стеклах. Увеличение интенсивности сигнала с  $g=2,0$  при сравнении спектров стекол разных составов при одинаковом содержании железа непосредственно не связано с ростом тенденции к кластерообразованию.

## **§ 5.2. Индуцированные радиацией парамагнитные центры во фтороцирконатных стеклах**

### **§ 5.2.1. Кислородные радиационные парамагнитные центры**

На рисунке 5.3 представлены спектры РПЦ, характерные для облученных дозой  $10^8$  Р фтороцирконатных стекол. Путем компьютерного моделирования определены следующие значения параметров в спиновом гамильтониане для указанного сигнала  $g_1 = 2,0042$ ,  $g_2 = 2,0095$ ,  $g_3 = 2,0274$ . Сами спектры подобны ранее наблюдавшимся в силикатных стеклах от центров  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  [197;с.47-49]. Их происхождение связано с разрывом нерегулярной электронной связи двойного кислородного мостика [23;с.67-

77]. Приведенное значение  $g$  - фактора согласуется со значением  $g$  - фактора кислородных радикалов в других матрицах [198;с.134408.рр 9].

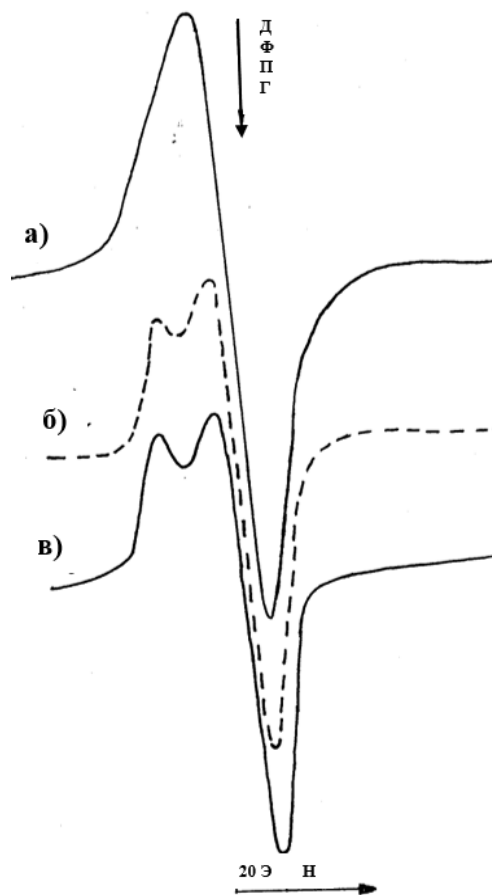


**Рис. 5.3. Спектры ЭПР, характерные для фтороцирконатных стекол, облученных дозой  $10^8$  Р, записанные на радиоспектрометрах, работающих с модуляцией магнитного поля 100 кГц (а) в безмодуляционном режиме после дифференцирования (в), в безмодуляционном режиме при непосредственной регистрации поглощения СВЧ на спектре ЭПР (б) [196;с.34-42. 201;с179-182]**

Форма линии сигналов большой степени зависит от условий облучения. При низких температурах облучения и при низких температурах измерения разрешенность спектра ЭПР снижена. Проводился термоотжиг в течение 5 минут при  $100^{\circ}\text{C}$  и измерялись спектры ЭПР. Тут наблюдались изменения разрешенности сигналов ЭПР. Разрешенность спектров ЭПР облученных фтороцирконатных стекол улучшается с увеличением температуры (смотрите рисунок 5.4). Помимо примеси железа во фтороцирконатных стеклах также присутствует кислород, который после облучения выявляется в спектрах ЭПР, что было установлено в ходе работ [199;с.204-213]. Первоначально [200;с.300-310] наблюдаемый сигнал не связывался с кислородом.

108

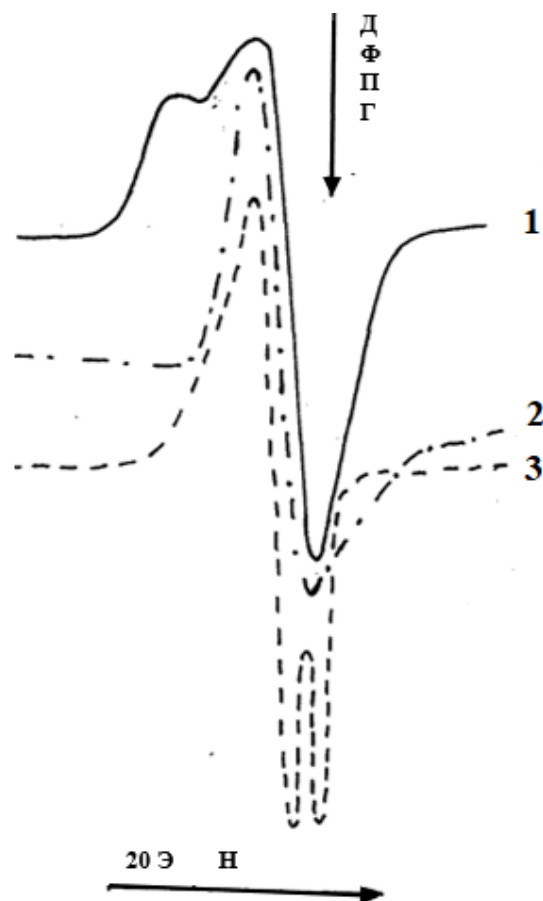
Предполагалось [200;с.300-310], что два накладывающихся сигнала в этой части спектра связаны с кристаллической ( $g_{\parallel} = 2,025$ ,  $g_{\perp} = 2,017$  (стеклообразной)  $g = 2,02$ ,  $\Delta H = 30 \div 40$  Э) фазами стекла. Первый отжигается при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , а второй, более широкий, при  $100^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 5.4. Спектры ЭПР сигнала РПЦ  $\gamma$ -облученных фтороцирконатных стекол дозой  $10^8$  рад. а) облучались и измерялись при температуре  $77\text{ К}$ ; б) облучались при температуре канала и измерялись при температуре  $300\text{ К}$ ; в) проводился термоотжиг  $5$  минут при  $373\text{ К}$  и измерялись при температуре  $300\text{ К}$  [196;с.34-42. 201;с179-182]**

Наличие кислорода во фтороцирконатных стеклах не предполагалось [202;с252-255]. Нами были сопоставлены спектры трех гамма-облученных образцов силикатного стекла, измельченного в порошок фтористого лития с примесью кислорода и фтороцирконатного стекла (смотрите рисунок 5.5). Из сравнения спектров был сделан вывод, что сигнал в образцах фтористого

лития, изготовленного гидротермальным способом, совпадает с сигналом щелочно-силикатного стекла, который приписывается кислородным радикалам, а во фтороцирконатных стеклах наблюдается более широкий сигнал, характерный для перекисного радикала, который перекрывает сигнал кислородного радикала.



**Рис. 5.5. ЭПР - спектры х-диапазона гамма-облученных дозой выше  $10^6$  Р образцов: 1 - фтороцирконатного стекла; 2 - порошка кристалла фторида лития, выращенного в гидротермальных условиях; 3 - стекла состава  $20\text{K}_2\text{O} - 80\text{SiO}_2$  (моль %) [196;с.34-42. 201;с179-182]**

Независимо от ЭПР методом резерфордовского обратного рассеивания  $\alpha$  - частиц с энергией 2,2 МэВ было подтверждено наличие кислорода во фтороцирконатных стеклах в пределах концентраций  $10^{18}$ - $10^{21}$   $\text{см}^{-3}$  [195;с.202-211]. Рассмотрение спектров в публикуемых статьях показывает, что

интенсивность связанного с кислородом сигнала в спектрах, приводимых в последних работах, меньше, чем в более ранних. Хотя отмеченный факт и является необходимым условием, свидетельствующим в пользу совершенствования технологии изготовления фтороцирконатных стекол и уменьшения содержания в них кислорода, но все же не является достаточным условием для достоверности такого вывода.

Действительно, интенсивность индуцируемого радиацией сигнала кислорода может зависеть не только от присутствия кислорода в структурной сетке, но и других примесей. Например, присутствие церия и неодима уменьшает его интенсивность, а железа – увеличивает. Влияние сопутствующих примесей на интенсивность кислородного сигнала может быть обусловлено альтернативными причинами: либо примеси, встраиваясь в сетку стекла, группируются вместе с нерегулярностями, вызванными присутствием кислорода, и видоизменяют ход радиохимической реакции, ведущей к образованию кислородных РЦ; либо примеси, являясь оксидами, сами привносят кислород, что, например, имеет место в случае железа, попадающего из тиглей. Поэтому судить о содержании кислорода можно только сравнивая стекла, изготовленные при прочих равных условиях и при варьировании только одного из технологических факторов или одного из исходных компонентов в составе стекла. Образцов, отвечающих таким требованиям в достаточном количестве не было, поэтому была установлена только связь наблюдаемого сигнала с кислородом, которая получила подтверждение в других публикациях и была подтверждена дополнительными экспериментальными данными.

В частности, сравнивались интенсивности сигналов РПЦ образцов фтороцирконатных стекол в виде кусочков и в виде измельченного в порошок стекла, которые облучались при температуре канала, а также сравнивались интенсивности сигналов РПЦ образцов в виде кусочков, облученные при температуре канала и при 77 К; полученные данные приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

**Интенсивность амплитуды (J) ЭПР - сигналов четырех типов  
фтороцирконатных стекол в зависимости от условий облучения  
[196;с.34-42. 201;с179-182]**

| № | Вид     | Масса,<br>m | Доза 10 <sup>8</sup> Р.<br>тем-ра обл. | А, мм | К <sub>усил</sub>    | J                     |
|---|---------|-------------|--|-------|----------------------|-----------------------|
| 1 | кусочки | 505         | Кан. тем-ра                            | 145   | 1,4·10 <sup>2</sup>  | 2·10 <sup>-3</sup>    |
|   | порошок | 316         | Кан. тем-ра                            | 148   | 1,4·10 <sup>2</sup>  | 3,3·10 <sup>-3</sup>  |
|   | кусочки | 308         | Кан. тем-ра                            | 142,5 | 1,4·10 <sup>2</sup>  | 1·10 <sup>-3</sup>    |
|   | кусочки | 351         | 77 К                                   | 151   | 1,4·10 <sup>2</sup>  | 1·10 <sup>-3</sup>    |
| 2 | кусочки | 452         | Кан. тем-ра                            | 124   | 1,0·10 <sup>2</sup>  | 2,7·10 <sup>-3</sup>  |
|   | порошок | 486         | Кан. тем-ра                            | 168   | 7,1·10 <sup>2</sup>  | 4,0·10 <sup>-3</sup>  |
|   | кусочки | 507         | Кан. тем-ра                            | 164   | 2,0·10 <sup>-3</sup> | 1,8·10 <sup>-3</sup>  |
|   | кусочки | 517         | 77 К                                   | 107   | 5,0·10 <sup>2</sup>  | 0,4·10 <sup>-3</sup>  |
| 3 | кусочки | 491         | Кан. тем-ра                            | 150,5 | 5,0·10               | 6,0·10 <sup>-3</sup>  |
|   | порошок | 629         | Кан. тем-ра                            | 172,5 | 2,2·10               | 12,0·10 <sup>-2</sup> |
|   | кусочки | 477         | Кан. тем-ра                            | 161   | 5,0·10               | 6,7·10 <sup>-3</sup>  |
|   | кусочки | 400         | 77 К                                   | 155   | 1,2·10 <sup>-2</sup> | 3,2·10 <sup>-3</sup>  |
| 4 | порошок | 403         | Кан. тем-ра                            | 164   | 4,5·10               | 9,0·10 <sup>-3</sup>  |
|   | кусочки | 208         | Кан. тем-ра                            | 151   | 1,0·10 <sup>2</sup>  | 5,2·10 <sup>-3</sup>  |
|   | кусочки | 400         | 77 К                                   | 147   | 7,1·10               | 5,1·10 <sup>-3</sup>  |

Интенсивность наведенных в образцах сигналов РПЦ оценивалась по формуле:

$$J = \frac{A}{m \cdot K_{\text{усил}}} \quad (5.1)$$

где А - амплитуда от пика до пика, К<sub>усил</sub> - коэффициент усиления на радиоспектрометре, m - масса образца.

Из полученных данных следует:



1. Величина интенсивности рассматриваемого сигнала в измельченных в порошок фтороцирконатных стеклах больше в 2 раза по сравнению с интенсивностью сигналов от образцов в виде кусочков того же стекла.

2. Величина интенсивности рассматриваемого сигнала фтороцирконатных стекол в виде кусочков, облученных при температуре канала, больше, чем величина интенсивности сигналов РПЦ стекол, облученных при 77 К. Отсюда следует, что во время облучения взаимодействие с атмосферой идет быстрее в образцах в виде порошка и в образцах, облученных при температуре канала. Эти данные не противоречат предположению, что рассматриваемый сигнал РПЦ фтороцирконатных стекол связан с кислородом.

Кислородный сигнал, регистрируемый в спектрах РПЦ силикатных стекол, приписывается радикалам –  $O\cdot$  или ион-радикалам  $O\cdot^-$ .

Наблюдаемый кислородный сигнал во фтороцирконатных стеклах, хотя проявляется на том же участке спектра, но превосходит сигнал с кислородного радикала по ширине и, соответственно, отличается по значениям g- факторов: ближе всего эти значения соответствует центрам, связанным с сорбцией кислорода на поверхности двуокиси циркония и других оксидов (смотрите таблицу 5.3.), когда образуется перекисный радикал –  $O - O\cdot$ , или перекисный ион-радикал  $-O-O\cdot^-$ ; т.е.  $O_2^-$

Сравнение данных, приведенных в этой таблице с параметрами рассматриваемого сигнала подтверждает, что он обусловлен наличием примесей кислорода во фтороцирконатных стеклах:  $g_1=2,004$ ,  $g_2=2,009$ ,  $g_3=2,027$ .

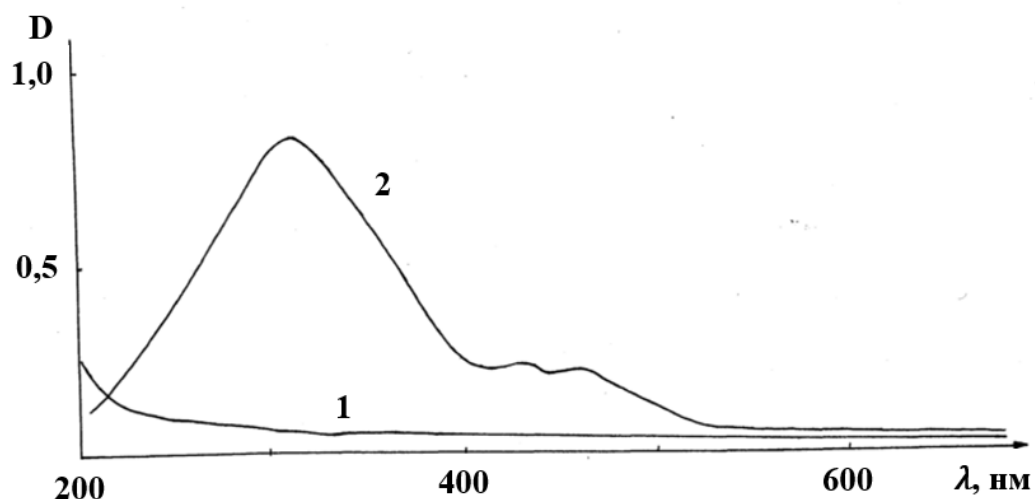
Для получения дополнительных данных были изучены оптические и люминесцентные характеристики фтороцирконатных стекол.

Таблица 5.3

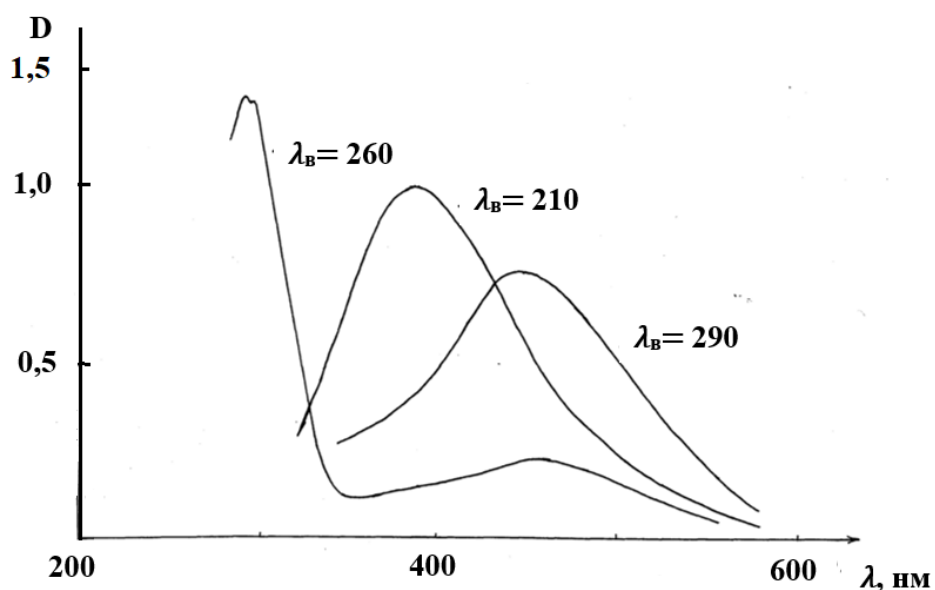
**Параметры сигналов ЭПР сорбированного оксидам кислорода  
[200;с.300-310]**

| Матрица   | $g_1$  | $g_2$  | $g_3$   | $\Delta H$ |
|---|--------|--------|---------|------------|
| SnO <sub>2</sub> (поверхность)                  | 2,004  | 2,009  | 2,025 . | 8,05       |
| ZrO (поверхность)                               | 2,003  | 2,008  | 2,027   | —          |
| ZrO (объем)                                     | 2,0042 | 2,0085 | 2,0247  | 7,75       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(поверхность) | 2,006  | 2,006  | 2,038   | —          |
| LaY (цеолит)                                    | 2,007  | 2,009  | 2,044   | —          |
| BaY (цеолит)                                    | 2,005  | 2,006  | 2,057   | —          |
| SiO <sub>2</sub> (стекло)                       | 2,0014 | 2,0074 | 2,067   | —          |
| MgO (поверхность)                               | 2,001  | 2,007  | 2,077   | —          |
| MaY (цеолит)                                    | 2,002  | 2,007  | 2,113   | —          |

Исходные стекла отличаются высоким светопропусканием в широкой спектральной области (смотрите рисунок 5.6). В результате гамма-облучения в спектре поглощения наводятся широкая интенсивная полоса ~ 290 нм и слабые полосы при 420 и 460 нм. В спектрах люминесценции исходных стекол (смотрите рисунок 5.7) при возбуждении в области 260-290 нм наблюдаются две полосы фотолюминесценции с максимумами 295 и 440÷470 нм. Повышение спектрального разрешения позволило для коротковолновой полосы выделить два максимума - 290 и 293 нм, которые принадлежат различным излучающим центрам. Этот вывод сделан на основании изучения спектров возбуждения. При возбуждении в области 210 нм наблюдается широкая полоса излучения с максимумом 390 нм.



**Рис. 5.6. Спектры оптического поглощения фтороцирконатного стекла базового состава (57Zr, 34Ba, 5La, 4Al): 1 - исходный, 2 - разностный между исходными облученным дозой  $10^6$  Р [196;с.34-42]**

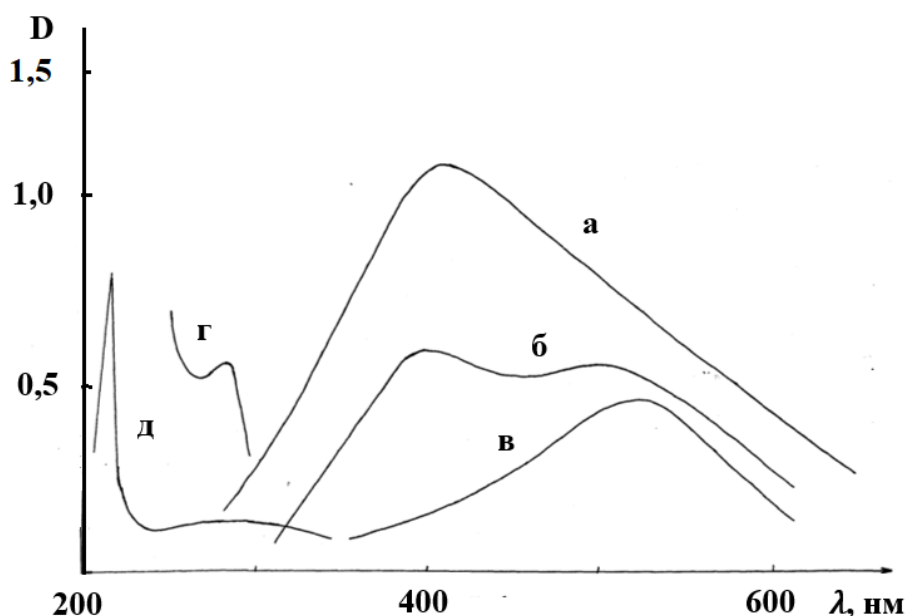


**Рис. 5.7. Спектры люминесценции с указанием длины волны полосы возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\beta}$ ) необлученного фтороцирконатного стекла [196;с.34-42]**

В спектрах люминесценции облученных образцов (смотрите рисунок 5.8) при возбуждении в полосе 290 нм, наводимой радиацией, возникает новая

полоса излучения с максимумом 520 нм. Причем, она отчетливо проявляется после термообработки (ТО) (400 К, 5 мин). Интенсивность полосы 390 нм ( $\lambda_{\text{возб.}} = 210$  нм) после облучения падает. После ТО концентрация центров, ответственных за эту полосу, не меняется, хотя при измерении наблюдается ее рост, что обусловлено уменьшением оптической плотности образца в области регистрации люминесценции.

Спектрально-люминесцентное исследование полосы излучения 200 нм позволяет приписать ее центрам, связанным с ион-радикалом кислорода  $\text{O}_2^-$ , образующимся в результате взаимодействия с радиацией. Источником этих центров могут являться центры, ответственные за полосу люминесценции 390 нм в исходном стекле.



**Рис. 5.8. Спектры люминесценции (а, б, в) и возбуждения люминесценции фтороцирконатного стекла, а - до облучения; б - после гамма-облучения  $10^6$  Р; в - после отжига ( $160$  °С, 5 минут); г - при регистрации 520 нм; д - при регистрации 390 нм [196;с.34-42]**

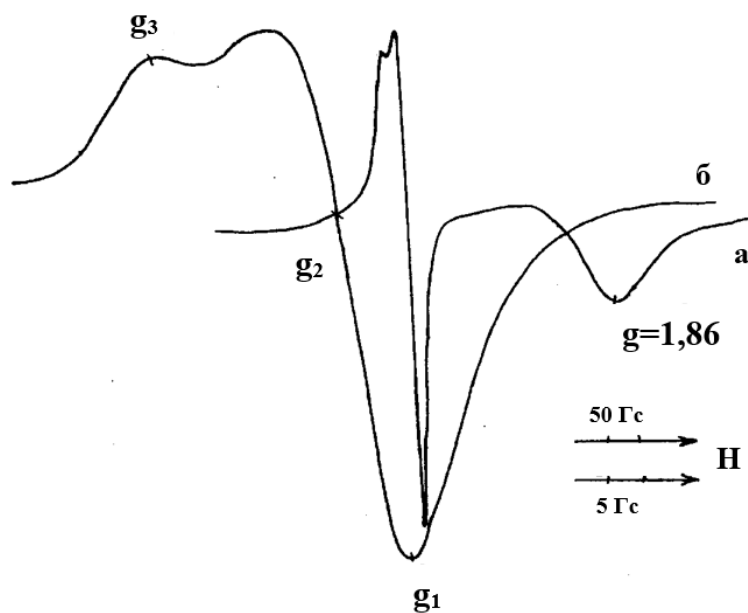
Вероятно с присутствием кислорода связана также и полоса люминесценции около 470 нм, характерная для кислородсодержащих систем, а полоса проявляется также в спектрах радиолюминесценции. При этом интенсивность полосы радиолюминесценции 470 нм оказывается выше при

проведении измерений при комнатной температуре, чем при 77 К. Отмеченный факт можно объяснить тем, что в канале гамма-источника, где при облучении температура образцов составляет 50-80 °С, идет сорбция кислорода, растворимость которого при этих температурах выше, чем у других газов во фтороцирконатных стеклах [205;с.85-86] или с необходимостью термической стимуляции процесса передачи энергии для осуществления люминесценции.

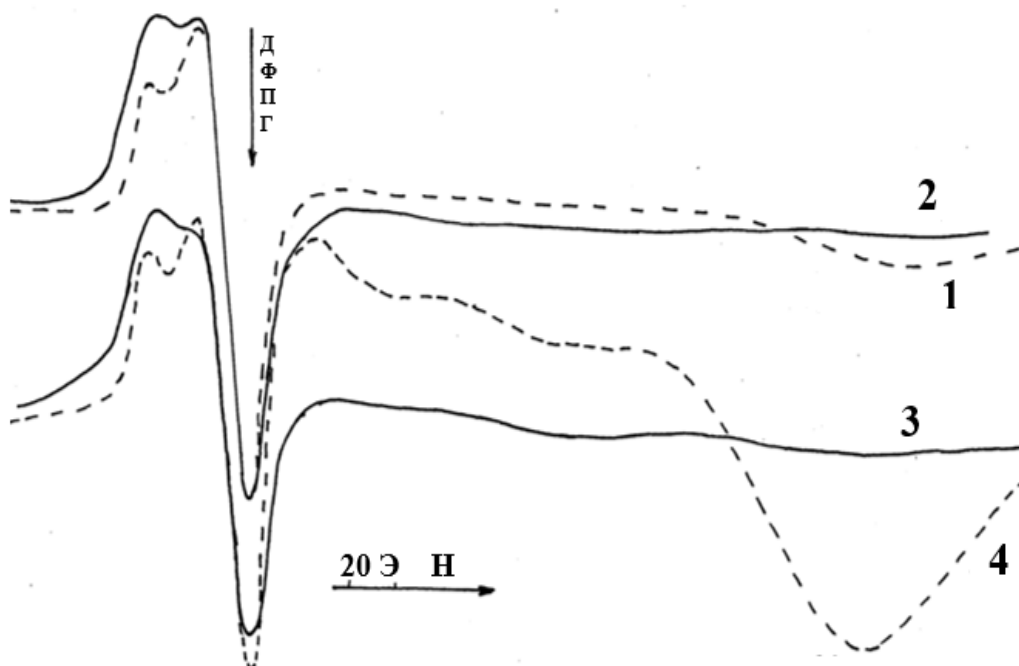
Предельные возможности регистрации минимального содержания примесей кислорода нами же оценивались, но предполагается [204;с.129-132], что по спектрам ЭПР можно выявлять его присутствие на уровне 10 %.

### **§ 5.2.2. Циркониевые радиационные парамагнитные центры**

Образование РЦ носит компланарный характер. При гемолитическом распаде электронных связей образуются одинаковые центры, а при гетеролитическом - разные. В спектрах РПЦ фтороцирконатных стекол наряду с кислородным сигналом наблюдается сопоставляемый по интенсивности сигнал в области  $g = 1,86$  (смотрите рисунок 5.9). При обогащении состава стекла ядрами изотопа циркония – 91 на уровне 81% сигнал около  $g = 1,86$  ослабевает (смотрите рисунок 5.10), 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 (смотрите рисунок 5.10) 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 не наблюдаемой. Аналогичная ситуация отмечается в оловосодержащих стеклах после изотопического обогащения магнитным ядром олова -119, когда не наблюдаемым становится сигнал РПЦ от олова в этих стеклах, регистрировавшийся до того в них.



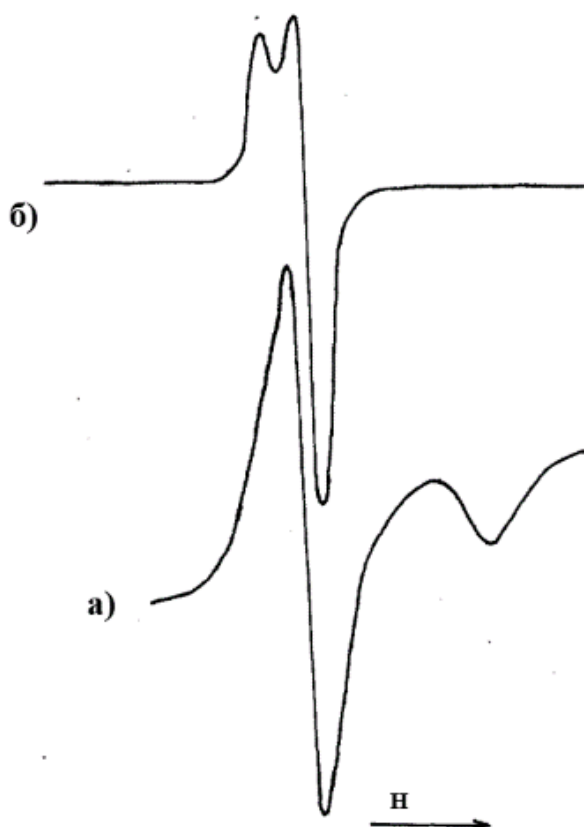
**Рис. 5.9. Спектры ЭПР фтороцирконатного стекла облученного дозой  $10^7$  Р при 300 К, записанные при двух развертках: а - крупномасштабной, б – мелкомасштабной [196;с.34-42. 201;с179-182]**



1,4 стекла, изготовленные из шихты с естественным содержанием изотопов в шихте; 2,3 стекла, изготовленные из шихты, обогащенный магнитным изотопом  $^{91}\text{Zr}$  около 81% с ядерным спином  $J=5/2$

**Рис. 5.10. Спектры ЭПР x-диапазона гамма-облученных дозой  $10^8$  Р фтороцирконатных стекол базового состава [201;с179-182]  
57 ZrF<sub>4</sub>·34 BaF<sub>2</sub>·5 LaF<sub>3</sub>·4 AlF<sub>3</sub>. (мол.%)**

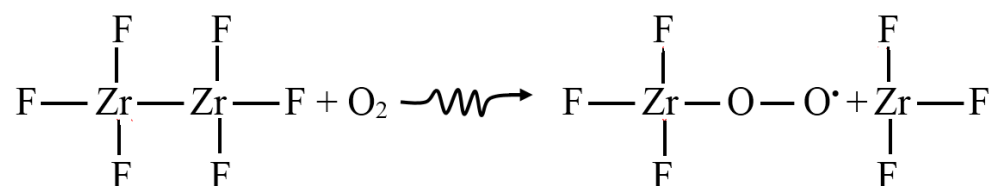
Подтверждением данному выводу служит зависимость интенсивности сигнала циркония от температуры образцов при регистрации спектров, которая растет с понижением температуры (смотрите рисунок 5.11). Разрешенная сверхтонкая структура не наблюдается, как в случае фосфатных и боратных стекол [23;с.67-77], в которых кислородные радикалы непосредственно связаны с магнитными ядрами.



**Рис. 5.11. Спектры ЭПР фтороцирконатного стекла с добавкой свинца (см. состав № 2, № 3): а - измерения непосредственно после облучения дозой  $10^8$  Р при температуре 300 К; б - измерения через месяц при температуре 300 К [196;с.34-42. 201;с179-182]**

Так как во фтороцирконатных стеклах кислород с неспаренным спином связан с цирконием через промежуточный кислород, вместо СТС наблюдается только уширение сигнала из-за ослабленного таким образом в перекисном радикале взаимодействия неспаренного спина с магнитным ядром циркония-91. Небольшое уширение сигнала перекисного радикала в

изотопно-обогащенных образцах согласуется с моделью, согласно которой перекисный радикал связан с цирконием. Таким образом, вероятный механизм образования РПЦ в ФЦС можно представить следующим образом:



Под действием радиации нерегулярная связь Zr – Zr разрывается, в результате чего индуцируется циркониевый РПЦ с неспаренным спином на d - орбитали циркония (ЭПР сигнал с  $g = 1,86$ ). Индуцированные РПЦ реагируют с растворенным в стекле кислородом, что приводит к образованию перекисных радикалов. Одновременно полоса люминесценции 390 нм, приписываемая растворенному в сетке кислороду, ослабевает и начинается рост полосы 520 нм. Ни та, ни другая полоса не проявляются в спектрах радиолюминесценции: первая - 390 нм, вероятно, из-за того, что относится к растворенному кислороду, который напрямую не связан с сеткой стекла, вследствие чего возбуждение гамма-лучами сетки стекла не передается и не возбуждает их люминесценцию; вторая - 520 нм, из-за того, что для регистрации радиолюминесценции использовались облученные образцы ФЦС, в которых изначально отсутствуют перекисные радикалы. Гамма-лучи возбуждают только люминесценцию в полосе 470 нм, что свидетельствует о ее связи с центрами, связанными с сеткой стекла. Интенсивность полосы 470 нм растет в процессе измерения радиолюминесценции. Вероятно, она тоже связана с кислородом, а ее рост с встраиванием его в сетку стекла так же как и полосы 520 нм. Исходный молекулярный кислород, хотя и парамагнитен, но может из-за больших начальных расщеплений основного состояния на тонкую структуру ( $S=1$ ) не регистрироваться в спектрах ЭПР. В работе [205;с.276-281] рассматриваются и другие экзотические формы нахождения кислорода в стеклах, например, группировок  $\text{O}_4^-$  по аналогии  $\text{Si}_3^-$ , но их существование представляется маловероятным. Эти состояния не являются



единственным компланарным центром по отношению к перекисному радикалу.

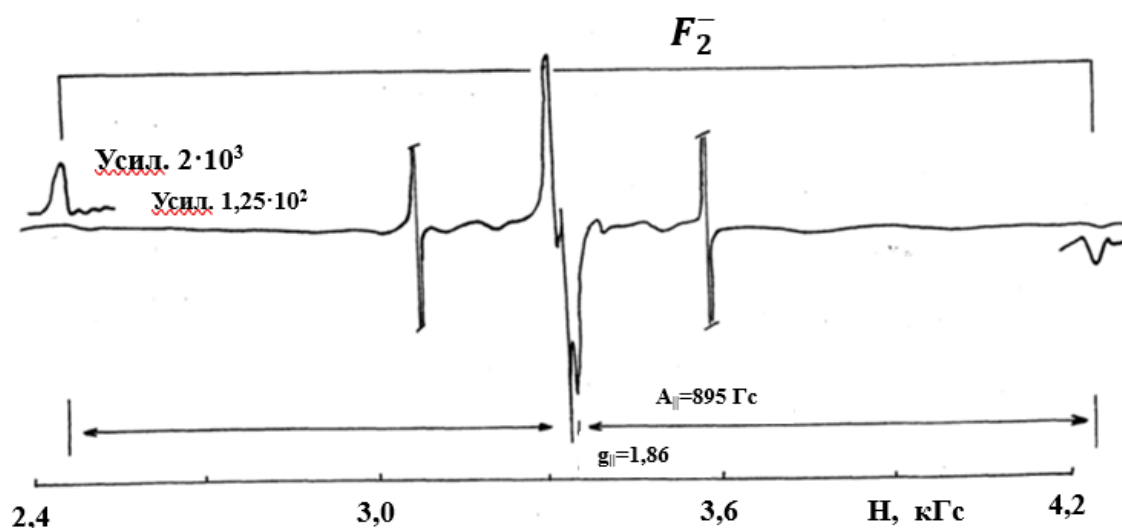
Также интересная особенность в том, что в стеклах наличие свинца, по-видимому, уменьшает образование  $Zr^{3+}$  в результате облучения, так что после измерения спектров ЭПР фтороцирконатных стекол сигнал РПЦ  $Zr^{3+}$  слабее, чем в стеклах без свинца. Через месяц после облучения сигнал от  $Zr^{3+}$  не регистрируется (смотрите рисунок 5.11). Вероятно, свинец, входя в состав стекла, способствует застройке нерегулярностей, связанных с цирконием, т.е. имея более высокую склонность к восстановлению, ингибирует образование нерегулярных связей, связанных с восстановлением циркония. Из-за того, что сам свинец в основных и принудительных валентных состояниях может быть, как  $Pb^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  или  $Pb^+$ , радиационные процессы с его участием могут идти с переключением валентных связей в место их разрыва и не приводить к возникновению регистрируемых РПЦ. Чтобы объяснить экспериментальные факты, нельзя исключить вероятность радиационного наведения  $Pb^{3+}$  и  $Pb^+$  одновременно из  $Pb^{2+}$ . Не было обнаружено ЭПР сигналов, которые можно было бы связать с  $Pb^{2+}$ . Это может быть из-за того, что, как было упомянуто прежде, имеется несколько перекрывающихся линий в окрестности  $g = 2$ . Кроме того, спектр от свинца может быть разный из-за наличия сверхтонкой структуры от ядер  $^{207}Pb$ . Полоса оптического поглощения в области 820 нм наблюдалась в стеклах на основе  $ZrF_4$ , содержащих свинец, после  $\gamma$ -облучения. В работе [183;с.712], где эту полосу приписывают ионам свинца, повалентное состояние не указывается. Однако в щелочно-боратных стеклах полоса поглощения в области 827 нм была связана с ионами  $Pb^+$  [206;с.57-61].

### § 5.2.3. Фторные радиационные парамагнитные центры

Ввиду того, что в спектрах фторидных систем регистрируется хорошо известный сигнал  $V_k$  - центров, представляющих собой квазимолекулу, ожидалось и в спектре фтороцирконатных стекол появление центральной линии триплета этих центров, которая по положению должна находиться на

том же участке, где кислородный сигнал. Вероятно, по этой причине последний сигнал впервые в наших работах [199;с.204-213. 207;с.295-306. 208;с.706-710] был интерпретирован как кислородный, который был ранее обнаружен [200;с.300-310], но его связывали с различными фазами в стекле или с фтором. Суперпозиция двух сигналов (от фтора и от кислорода) возможна при облучении образцов при 77 К, т.к. после облучения при комнатной температуре регистрация сигналов затруднена, последние обычно проявляются в низкотемпературных экспериментах, а в обычных условиях выявляется кислород.

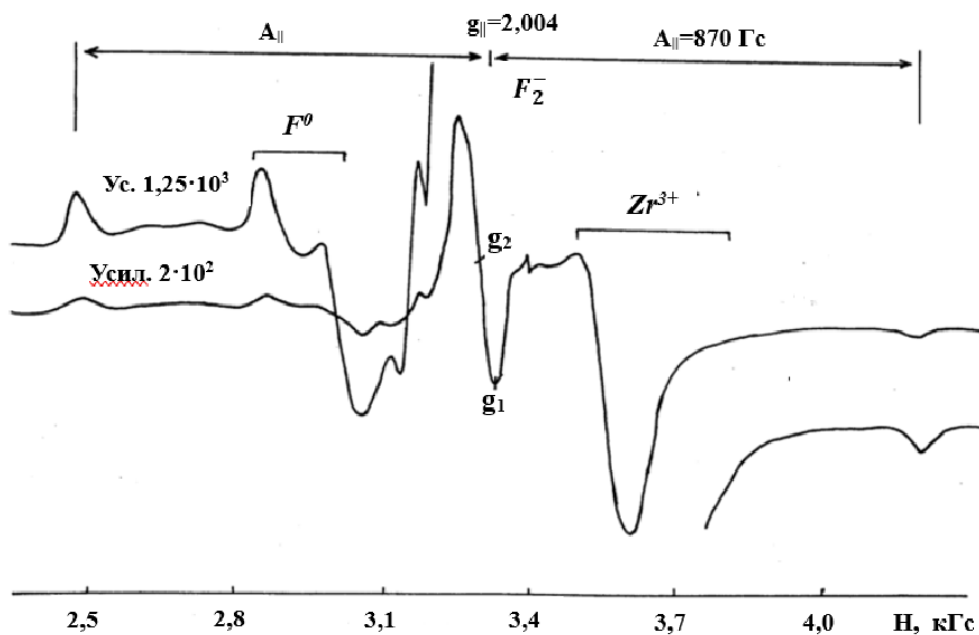
Для идентификации низкотемпературных центров, регистрируемых в спектрах ЭПР, было проведено облучение имеющегося монокристалла  $BaF_2$ , измельченного в порошок, чтобы облегчить его сопоставление со спектром стекла. Зарегистрированный спектр показан на рисунке 5.12.



**Рис. 5.12. Спектры ЭПР измельченного в порошок кристалла фтористого бария гамма облученного  $10^7$  Р при 77 К [196;с.34-42. 201;с179-182]**

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 (смотрите рисунок 5.13) 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. 5.13. Спектры ЭПР фтороцирконатного стекла гамма облученного дозой  $8 \cdot 10^6$  Р при 77 К [196;с.34-42. 201;с179-182]**

Для более полной интерпретации стекла было проведено  $\gamma$ - облучение при 77 К всех шихтных материалов, использованных для синтеза. Зарегистрированные спектры показаны на рисунке 5.14, из которого видно, что в спектрах ЭПР  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  также наблюдается сигнал  $F_2^-$  - центров. Параметры этих центров приведены в таблице 5.4. Значения остальных параметров ЭПР для  $F_2^-$  - центров экспериментально невозможно определить из-за сильного уширения и наложения линий.

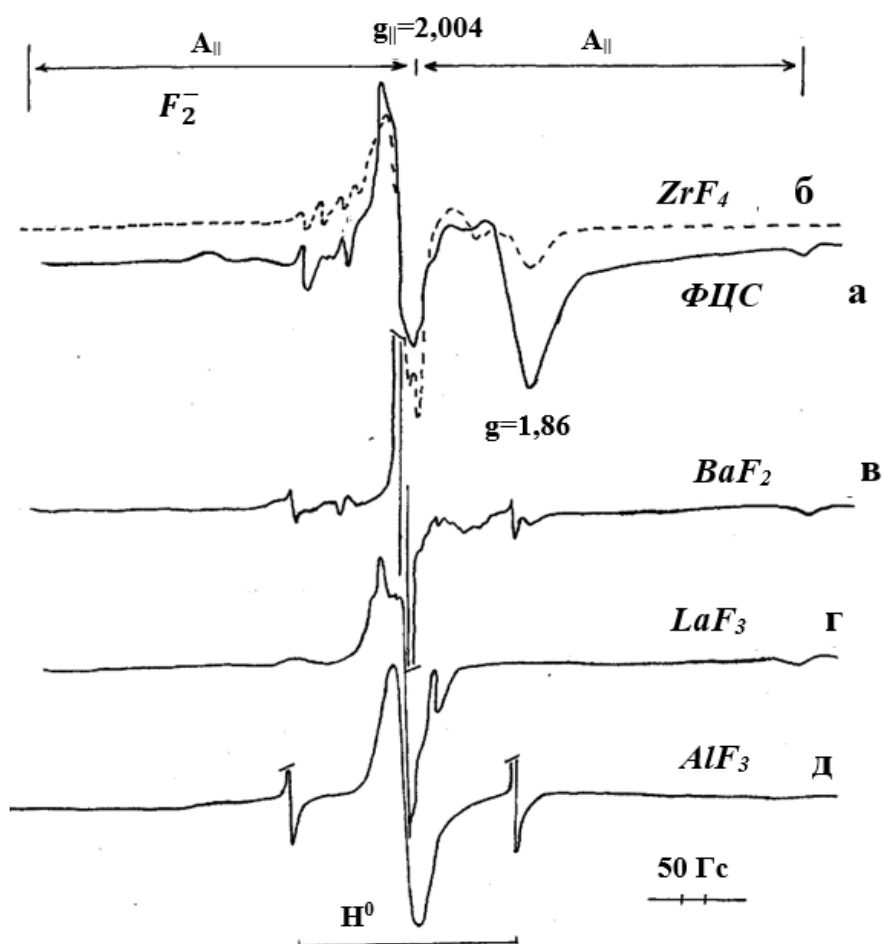


Рис. 5.14. Спектры ЭПР фтороцирконатного стекла (а) и шихтных материалов: а) фторидов циркония (б), бария (в) лантана (г), алюминия (д), гамма-облученных:  $10^7$  Р при 77 К [196;с.34-42. 201;с179-182]

Таблица 5.4  
 Параметры  $F_2^-$  - центров во фторидных соединениях: g – фактор и сверхтонкое расщепление [209;с.51-63]

| Соединение                                 | Параметры центра |             |
|--|------------------|-------------|
|  | $g_{  }$         | $A_{  }$ Гс |
| Стекла (Zr – Ва – La – Al)                 | 2,004            | 870         |
| BaF <sub>2</sub> (дробленный монокристалл) | 2,004            | 895         |
| BaF <sub>2</sub> (шихта)                   | 2,004            | 897,5       |
| LaF <sub>3</sub> (шихта)                   | 2,004            | 890         |
| Стекла ZrF <sub>2</sub> – ВаF <sub>2</sub> | 2,004            | 873         |
| BaF <sub>2</sub> (поликристалл)            | 2,004            | 897         |

Как видно из рисунка 5.14, нейтральная линия сигнала ЭПР в спектре фтороцирконатного стекла значительно уширена по сравнению с сигналом поликристаллического ВаF<sub>2</sub> (для стекла ΔН~60 Гс, для поликристалла ΔН~27,5 Гс), что обусловлено скорее всего тем, что центральный сигнал стеклообразного образца представляет собой суперпозицию сигналов от центров нескольких типов. Также нетрудно видеть, что в формирование центральной линии фтороцирконатного стекла дают вклад центральные линии спектров ЭПР практически всех шихтных материалов.

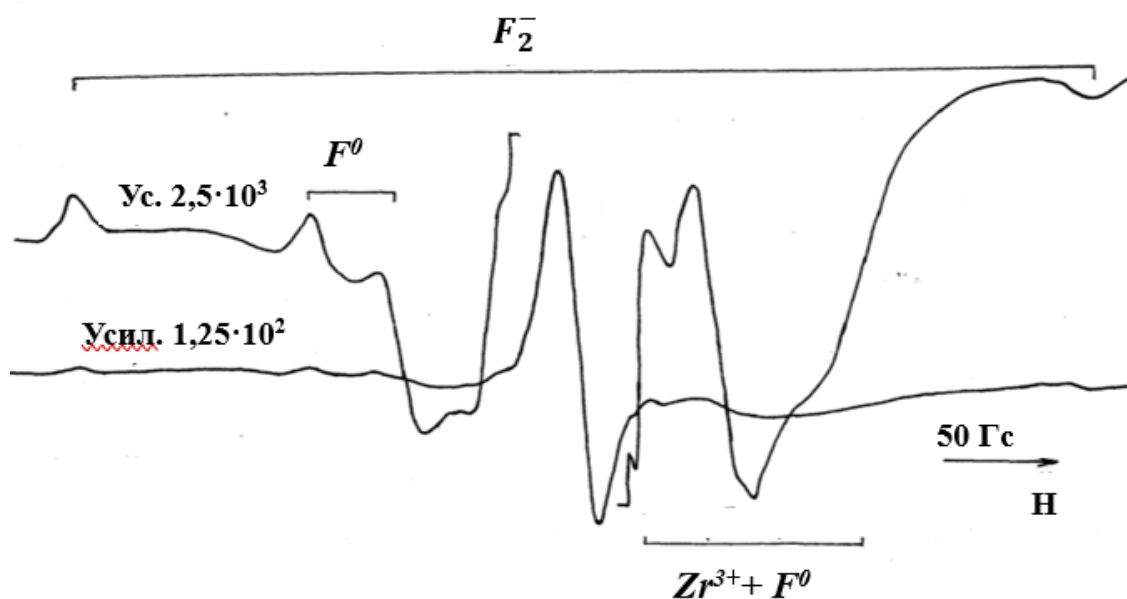
Таким образом, учитывая данные, представленные в таблице 5.4, а также результаты компьютерного моделирования, проведенного в [209;с.51-63. 50;с.4741-4749] можно утверждать, что в стеклах фтороцирконатной системы регистрируются F<sub>2</sub><sup>-</sup> - центры, подобные V<sub>к</sub> - центрам в щелочногалоидных кристаллах. Спектр ЭПР F<sub>2</sub><sup>-</sup> - центров в стекле может быть описан спин-гамильтонианом вида

$$H = g_{\parallel} \beta S_z H_z + g_{\perp} \beta (S_x H_x + S_y H_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

где S=1/2, I= I<sub>1</sub>+ I<sub>2</sub>, здесь I<sub>1</sub>= I<sub>2</sub>=1/2 ядерные спины атомов фтора. Значения A<sub>⊥</sub> и g<sub>⊥</sub> могут быть экспериментально получены из спектра ЭПР кристаллического ВаF<sub>2</sub>.

Аналогично тому, как междуузельный атом фтора в кристаллах фторидов при облучении при низких температурах проявляется в спектрах ЭПР в виде дублетного сигнала Н - центров (или F<sup>0</sup>), так и во фтороцирконатных стеклах регистрируется подобный сигнал, что видно из рисунка 5.15. Заметим, что высокополевая компонента этого сигнала в нашем случае не проявляется, т.к. маскируется мощным сигналом от Zr<sup>3+</sup>. Одним из способов точного определения параметров F<sup>0</sup> - центра является изотопная замена естественной смеси изотопов Zr изотопом <sup>91</sup>Zr. В таком случае, как было показано, размывается сигнал Zr<sup>3+</sup>, а на его месте ожидалось проявление высокополевой компоненты F<sup>0</sup> - центра, что позволило бы однозначно определить параметры обсуждаемого центра. Спектр ЭПР стекла,

в котором вместо естественной смеси изотопов Zr использован изотоп  $^{91}\text{Zr}$  (обогащение 81%), наведенный облучением при 77 К, показан на рисунке 5.15.

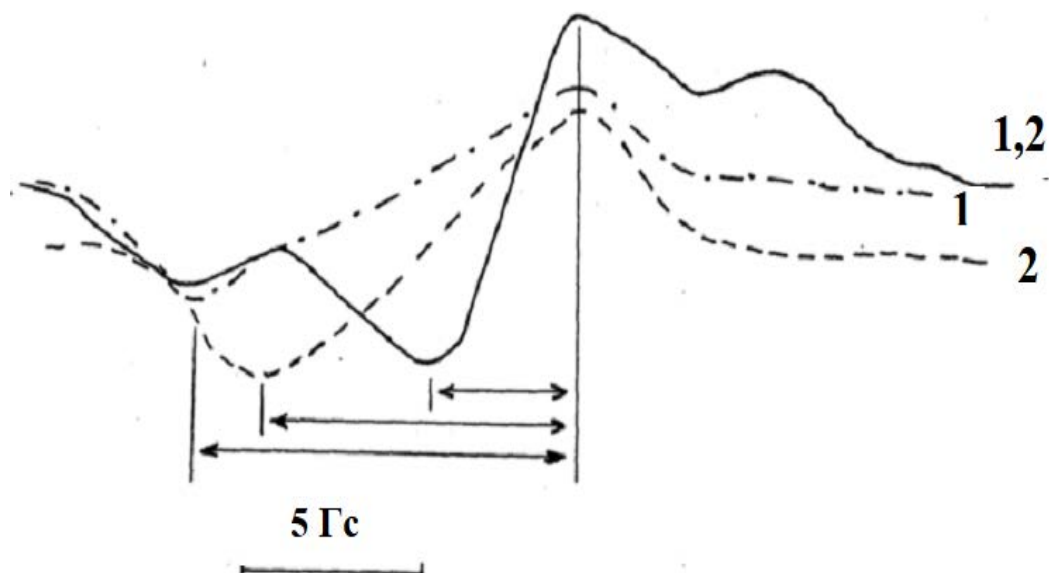


**Рис. 5.15. Спектры ЭПР фтороцирконатного стекла, обогащенного изотопом циркония-91, после облучения дозой  $10^7$  Р при 77 К, записанные с разным усилением [196;с.34-42. 201;с179-182]**

Как видно из этого рисунка, в спектре ЭПР все же регистрируется остаточный сигнал  $\text{Zr}^{3+}$ , хотя он и значительно менее интенсивный, чем для образцов без изотопной замены, но сравнимый по интенсивности с сигналом от фтора и маскирующий его. Для определения параметров сигнала фтора желательно синтезировать стекла с изотопом Zr с более высоким обогащением на уровне 95%. Такое высокое обогащение требуется из-за того, что сигналы от фтора наводятся при 77 К и регистрируются при 77 К, когда по условиям регистрации возрастает интенсивность циркониевого сигнала.

Таким образом, сравнение ЭПР-спектроскопических параметров фторидных кристаллов, поликристаллов и фтороцирконатных стекол позволяет утверждать, что, во фтороцирконатных стеклах, также как в кристаллах фторидов, индуцируются центры, обусловленные радикалами  $F_2^-$  и  $F^0$ .

Интересны также проведенные исследования спектров ЯМР фтороцирконатных стекол. По данным ЯМР фтора образцы стекол четко отличаются по ширине сигнала при температуре 300 К (смотрите рисунок 5.16, спектры 1.2).



**Рис.5.16. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекол состава: 1-  $51 \text{ ZrF}_4 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ LiF} \cdot 5 \text{ PbF}_2 \cdot 5 \text{ LaF}_3 \cdot 3 \text{ AlF}_3$ ; 2 -  $54 \text{ ZrF}_4 \cdot 35 \text{ BaF}_2 \cdot 7 \text{ YF}_3 \cdot 4 \text{ AlF}_3$ .**

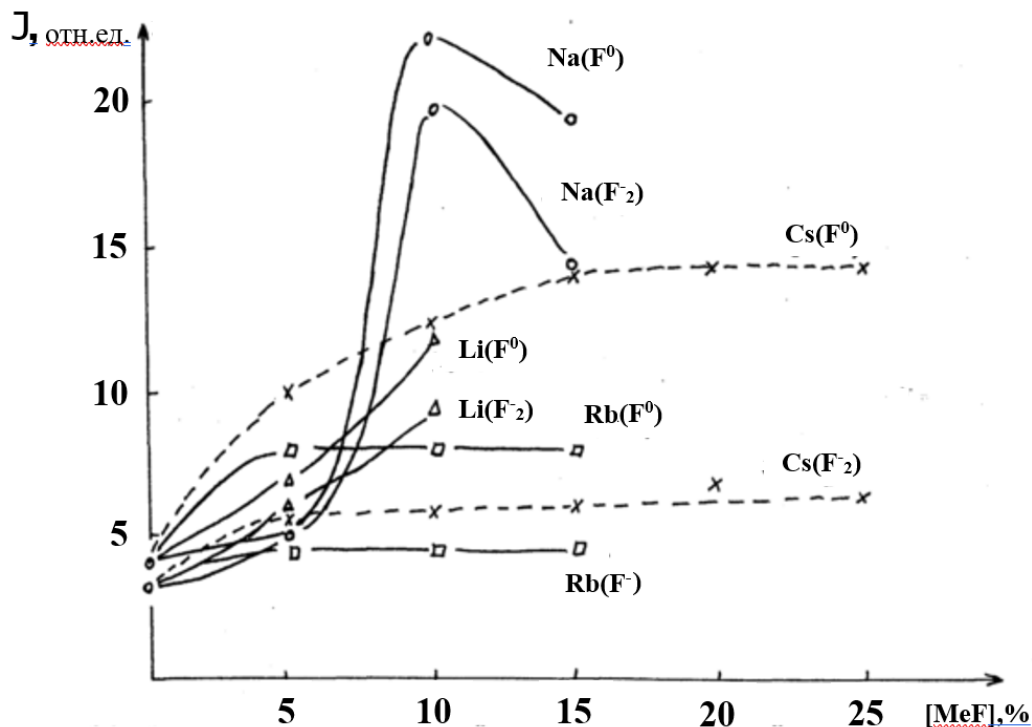
**1 и 2 – измерения при 300 К; (1,2) – измерения при 77 К, спектры идентичны [196;с.34-42. 201;с179-182]**

С точки зрения структуры стекол эти данные могут означать следующее:

1. Подвижность ядер фтора или групп его содержащих различна.
2. Если в сравниваемых стеклах подвижность одинакова, такая разница ширины сигналов может объясняться меньшим средним расстоянием между ядрами фтора.

Измерения спектров ЯМР при температуре 77 К таких отличий в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  сравниваемых стекол не показали. Спектры ЯМР обоих составов идентичны при 77 К (смотрите рисунок 5.17, спектр 1.2). Значит,

уширение спектра в ЯМР связано скорее не с уменьшением расстояний между ионами фтора в стекле, а с разностью подвижности ядер фтора при комнатной температуре, которая с понижением температуры перестает проявляться.

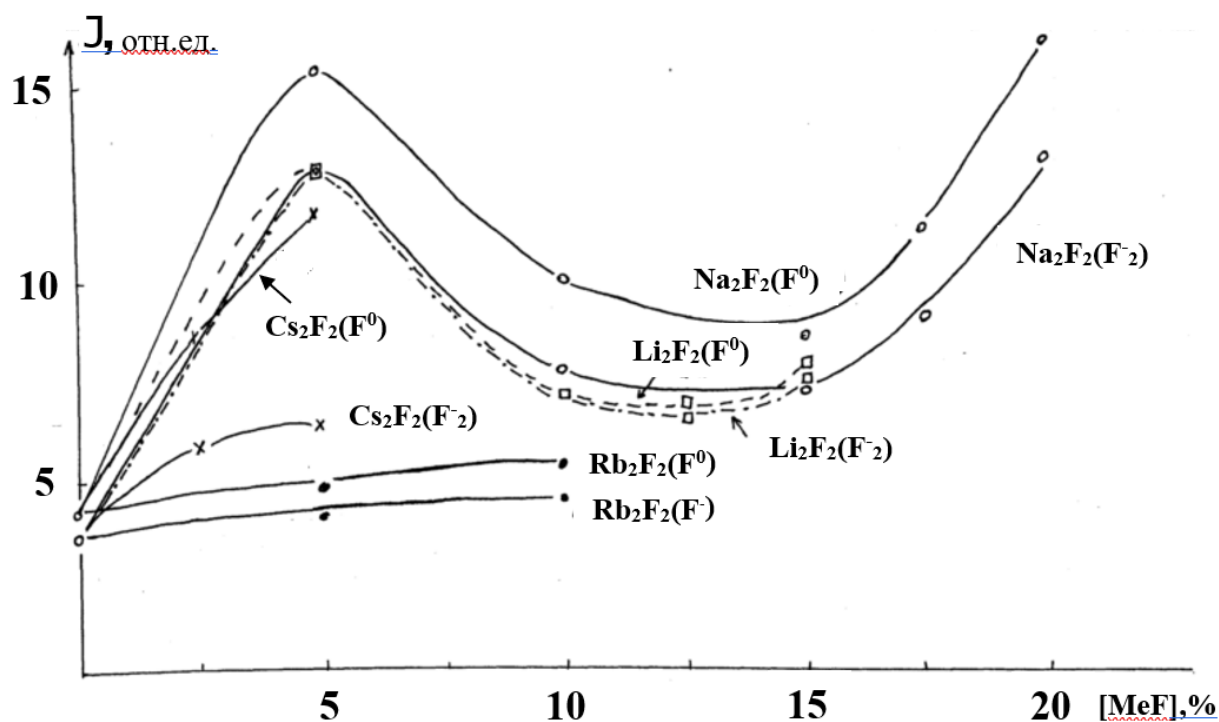


**Рис. 5.17.** Зависимость амплитудной интенсивности ЭПР фтора  $F^0$  и  $F_2^-$  от содержания щелочи в составе стекла:  $57 ZrF_4 - (34-X)BaF_2 - 5 LaF_3 - 4 AlF_3 - X Me_nF_n$ , где Me – Li, Na, Cs, Rb [196;с.34-42. 201;с179-182]

Были изучены также спектры ЭПР стекол фтороцирконатной системы состава  $57 ZrF_4 - (34-X)BaF_2 - 5 LaF_3 - 4 AlF_3 - X Me_nF_n$ , где Me – Li, Na, Cs, Rb;  $n=1,2$ .

Исследование таких систем представляет интерес с точки зрения изучения кристаллизационной устойчивости стекол и уменьшения зависимости вязкости от температуры. В качественном отношении спектры ЭПР абсолютно подобны спектрам стекла состава  $57 ZrF_4 - 34BaF_2 - 5 LaF_3 - 4 AlF_3$ . При введении  $Me_nF_n$  изменяется лишь количество мостиковых и немостиковых атомов фтора, что проявляется в количестве  $F^0$  и  $F_2^-$  - центров в спектрах ЭПР, что иллюстрируется на рисунках 5.17 и 5.18.





**Рис. 5.18.** Зависимость амплитудной интенсивности сигналов ЭПР  $F^0$  и  $F_2^-$  от содержания щелочи в составе стекла:  $57 \text{ zrf}_4 - (34-X)\text{baf}_2 - 5 \text{ laf}_3 - 4 \text{ alf}_3 - X \text{ me}_n\text{f}_n$ , где  $\text{Me} - \text{Li, Na, Cs, Rb}$  [196;с.34-42. 201;с179-182]

Экстремумы, наблюдаемые в зависимостях интенсивности сигналов ЭПР  $F^0$  и  $F_2^-$  от содержания щелочи в составе стекла, определяются изменением состава стекол. Анализ этих корреляций, а также регистрация в дальнейшем пока не снятой зависимости интенсивности кислородного сигнала от содержания щелочи стоят в ряду первоочередных исследований.

### § 5.3. Связь стимулированных радиацией изменений оптических параметров с конфигурационными диаграммами

Исследование свойств механических и радиационных парамагнитных центров в стеклах в ряде случаев указывает на их идентичность [210;с. 2017: 4683102. 211;с.18-40]. В этой связи естественной является постановка вопроса об области применения традиционной электронно-дырочной концепции для описания таких центров и необходимости разработки

концепции, предполагающей учет структурной перестройки в исходной атомной сетке стекла.

Такая перестройка, наряду с рассмотрением на молекулярном уровне строения индивидуальных центров самих по себе, требует еще и учета порождающей их клетки. Такое рассмотрение, естественно, является следующим шагом в интерпретации экспериментальных результатов, однако, как и всякий последующий шаг представляет определенные сложности. В силу этого в [210;с. 2017: 4683102.] было высказано предположение, что существующая концепция “долго будет использоваться при интерпретации экспериментальных данных”. Действительно, до сих пор основное внимание при рассмотрении действия радиации на оптические материалы сосредотачивается на прогнозировании изменений в наведенном оптическом поглощении, которое связывают с перераспределением электрона между ловушками. При этом вне зоны внимания исследователей остаются вопросы, не связанные с изменениями, вызываемыми радиационно-стимулированными структурными перестройками и обусловленные ими изменения диэлектрических и механических характеристик материалов, таких как коэффициент преломления, их дисперсия и др., несмотря на то, что факты изменения указанных характеристик оптических материалов уже давно известны [51;с.1578-1585]. Причина подобного положения вещей, очевидно, состоит в неверной оценке значимости указанных явлений для прикладной оптики. Наблюдаемые изменения коэффициента преломления и деформации материалов  $\Delta n$  при актуальных для оптического приборостроения дозовых нагрузках действительно удовлетворяют неравенствам:  $\Delta n/n \ll 1$  и  $\epsilon \ll 1$ . Однако подобное положение вещей, очевидно, состоит в неверной оценке, которая обычно и применяется для определения величины радиационно-стимулированных эффектов, является неинформативной с точки зрения оптики. Для получения представлений о роли подобных изменений необходимо обратиться к теории формирования изображения. Изменение коэффициента преломления материала линзы и ее деформации приводят к

изменениям волнового фронта при прохождении оптического элемента. Анализ радиационно-индуцируемых aberrаций оптических систем показывает, что изменение указанных величин, приводящих к недопустимому снижению качества изображения, характерного для современных высокоразрешающих систем, может достигать (в смысле малости) значений  $\Delta n \sim 10^6$  и  $\varepsilon \sim 10^6$  [51;с. 1578-1585].

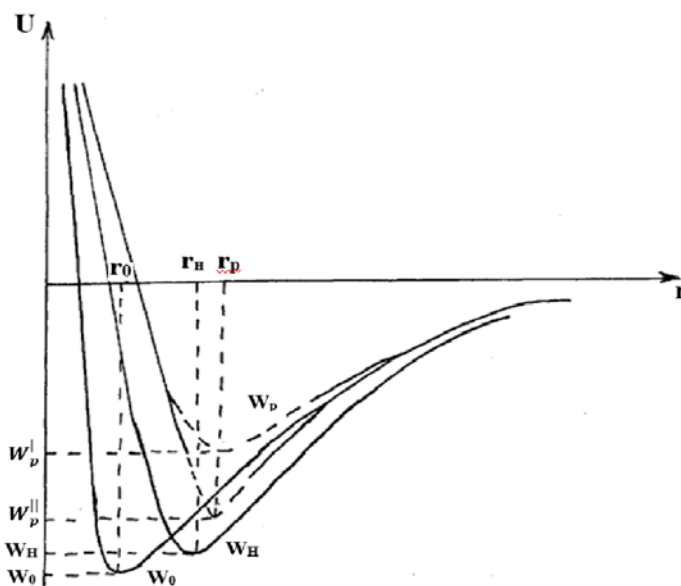
В то же время экспериментальные исследования, например, щелочно-галоидных кристаллов, свидетельствуют о возникновении деформации на уровне  $10^{-3} \div 10^{-4}$  при воздействии на них потока нейтронов  $10^{16} \div 10^{17}$  н·см<sup>-2</sup>. Исследование влияния нейтронного излучения на плотности оптических стекол различного химического состава также свидетельствует об актуальности радиационно-индуцируемых деформаций стекол с точки зрения прикладной оптики.

Отметим, что, как недавно установлено [54;с.101-104], аналогичные изменения наблюдаются не только под действием корпускулярного излучения, но и жесткого электромагнитного (что впервые было показано сотрудниками филиала №1 ГОИ им. С.И.Вавилова) [55;с.137-142]. Возможность использования корпускулярного излучения для изменения показателя преломления и создания таким образом волноводных слоев для интегральной оптики отмечалась ранее [55;с.137-142]. Однако в отношении действия жесткого ионизирующего излучения не было установлено, насколько сильно изменяется показатель преломления, и не определена степень необходимости учета таких изменений. При этом корпускулярные изменения часто ведут к увеличению плотности и показателя преломления, а ионизирующие электромагнитные, напротив, к их уменьшению.

Укажем, что имеющиеся на сегодняшний день данные об изменениях диэлектрических и механических характеристик не позволяют сколько нибудь последовательно оценить радиационные aberrации оптических систем, предназначенных для работы в полях ионизирующих излучений.

С физической точки зрения, понимание и описание наблюдаемых эффектов требует перехода от зонных представлений к кривым зависимости потенциальной энергии электронов от конфигурационной координаты, характеризующей расположение ядер, что позволяет естественным образом связать процессы, происходящие под действием радиации, с наблюдаемыми изменениями свойств материалов. Аналогичные кривые широко используются в различных случаях [212;с.62-68], но применительно к возникновению радиационно-индуцируемых центров они впервые были использованы в работах [213;с.165-225. 214;с.67-73].

Рассмотрим диаграммы, позволяющие с энергетической стороны представить механизм образования радиационных центров. Исходно в стеклах есть регулярные и нерегулярные структурные узлы. Отсутствие последних обусловлено энтропийным фактором в свободной энергии, минимум которой достигается при условии их наличия. Расположение потенциальных кривых регулярных и нерегулярных узлов в зависимости от конфигурационной координаты представлено на рисунке 5.19.

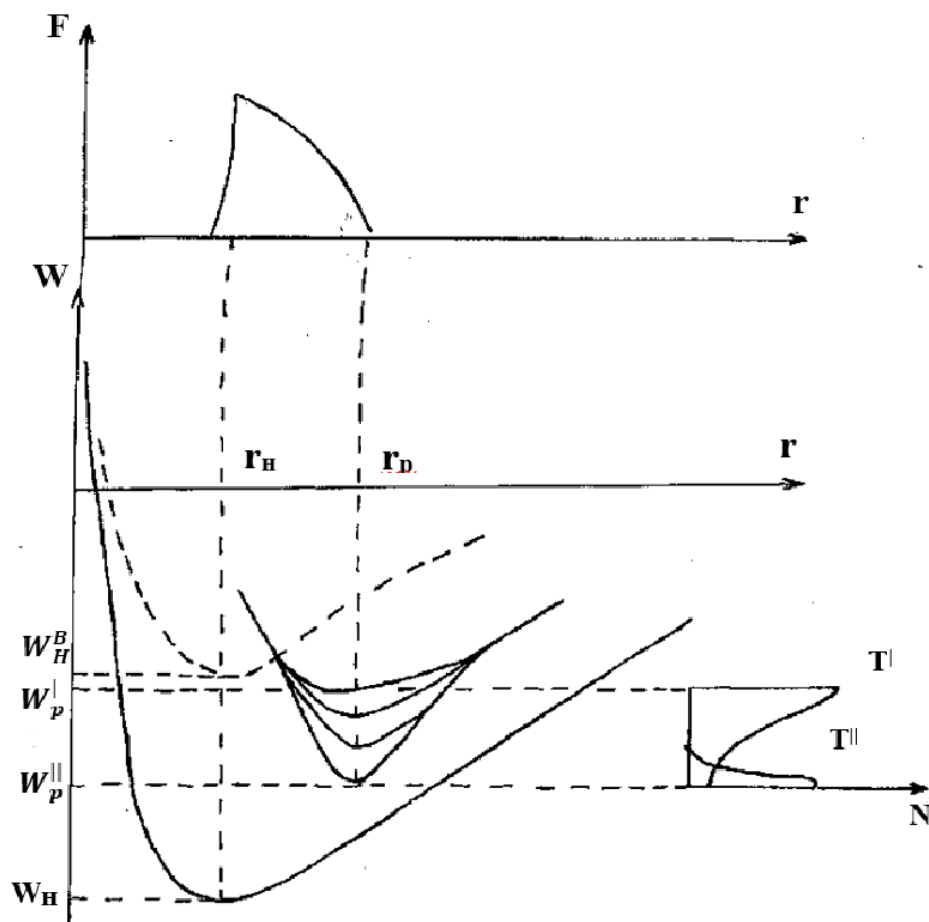


**Рис. 5.19. Конфигурационная диаграмма расположения потенциальных кривых энергии:  $W_0$  - регулярных узлов сетки стекла;  $W_H$  - нерегулярных узлов сетки стекла;  $W_P$  - радикалов, возникших после распада нерегулярной электронной связи [233;с.58-60]**

Нижняя кривая  $W_0$  соответствует состоянию регулярных узлов; кривая  $W_H$  – состоянию нерегулярных узлов, она сдвинута по отношению к первой в сторону больших значений конфигурационной координаты, а ее минимум находится несколько выше первой; кривая  $W_P$  соответствует состоянию центров, возникающих после распада нерегулярной связи. Появление таких центров может быть индуцировано действием радиации, механодеструкцией или термодеструкцией. Конфигурационная координата кривой  $W_P$  сдвинута еще больше вправо, а два крайних положения  $W'_P$  и  $W''_P$  соответствуют возможному разбросу положения минимумов этой кривой в зависимости от степени рассредоточения напряжений, возникающих при образовании центров вокруг них.

В дальнейшем кривую, соответствующую регулярным узлам, учитывать не будем, т.к. поглощенная энергия радиации свободно мигрирует между регулярными узлами из-за их идентичности и рассеивается дойдя до нерегулярных узлов, на которых в результате и происходит образование радиационных центров (РЦ). На следующем рисунке 5.20 представлены конфигурационные диаграммы, предназначенные для описания механизма образования РЦ.  $W'_P < W_P < W''_P$  - разброс основных состояний радикалов: справа предполагаемое распределение в заданном интервале радикалов для разных температур облучения или пострадиационного времени ( $T'$ ,  $T''$ ). Вверху показана локальная сила  $F$ , возникающая при разрыве нерегулярной связи между атомами  $W_H \sim W_H^B$  и вызывающая релаксацию атомов в стабильное для радикалов состояние  $r_H \sim r_P$ . Наряду с потенциальными кривыми  $W_P$ ,  $W'_P$ ,  $W''_P$ , сопоставляемыми ранее названным состоянием, на нем изображена кривая  $W_H$ , соотносимая возбужденному состоянию нерегулярной связи, положение минимума которой на конфигурационной координате в общем случае может не совпадать с положением минимума  $W_H$ . В частности, в силикатных стеклах состоянию  $W_0$  можно отнести регулярную связь  $\equiv Si-O-Si \equiv$ , состоянию  $W_H$  – нерегулярную связь вида  $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ ,

состоянию  $W_H$  – разрыв нерегулярной связи  $\equiv Si-O \downarrow \uparrow O-Si \equiv$  и состоянию  $W_P$  – стабилизированный после разрыва связи фрагмент  $\dot{O}-Si \equiv$ .



**Рис. 5.20. Конфигурационная диаграмма расположения потенциальных кривых энергии:  $W_H$  - основного состояния нерегулярного структурного узла (НСУ);  $W_H^B$  - возбужденного состояния НСУ [233;с.58-60]**

При разрыве нерегулярной связи проявляется локальная сила, которая вызывает релаксацию фрагментов разорванной связи, сводящую ее (F) к нулю в месте разрыва, но при этом вокруг образовавшегося центра возникают напряжения [55;с.137-142]. Постепенное рассредоточение этих напряжений приводит к понижению минимума потенциальной кривой  $W_P$  от  $W_P'$  до  $W_P''$ . При этом меняется распределение радиационных центров по состояниям между этими двумя предельными значениями от  $T'$  к  $T''$ . Распределение  $T'$  реализуется в начальный момент облучения и его

консервация способствует понижению температуры образцов при облучении, а распределение  $T''$  напротив устанавливается в результате пост радиационных процессов и его реализации способствует повышению температуры до оптимального значения. Конечно, температура при этом должна быть ниже температуры отжига центров. Отжиг центра должен идти в соответствии с реакцией первого порядка и в начальный момент времени характеризоваться экспоненциальной функцией для распределения, к  $T'$  распределению  $T''$ . У распределения  $T''$  низкоэнергетический край размыт, что обуславливает участие в отжиге большего числа неоднородных центров. С другой стороны, хотя количество центров при облучении образцов в условиях их охлаждения до азотной температуры обычно в несколько раз выше, чем при комнатной, но как было установлено [215;с.1651–1655], понижение температуры образцов до гелиевой при облучении ведет к уменьшению количества индуцируемых центров, вероятно, из-за замораживания движения ядер, что тормозит релаксацию фрагментов после распада нерегулярной связи и препятствует образованию обычных центров. Таким образом, на основе проведенного анализа можно сделать выводы о том, что радиация обязательно должна оказывать влияние на диэлектрические характеристики материалов, степень изменения которых во многом зависит от условий облучения. Для определения, насколько важен учет таких изменений при расчете оптических систем, требуется дальнейшее развитие исследований в данном направлении, которые помогут найти и возможные пути их компенсации.

### **Выводы по пятой главе**

1. Впервые методом ЭПР во фтороцирконатных стеклах установлены радиационные парамагнитные кислородные, циркониевые, фторные центры; показано, что обнаруженные сигналы РПЦ перекисного радикала связаны с примесью кислорода.
2. 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.

3. Возможность диагностики примесей кислорода во фтороцирконатных стеклах установлена по сигналу ЭПР под действием излучения с  $g_1=2,004$ ,  $g_2=2,008$  и  $g_3=2,027$ , связанного с пероксидным радикалом и предполагается, что его присутствие может быть обнаружено на уровне  $10^{-5}$  %, поэтому рекомендуется продолжить исследования по созданию метода обнаружения кислорода для решения технологических задач.
4. Фото- и радиолюминесценция, связанная с присутствием кислорода, обнаружена во фтороцирконатных стеклах, что также регистрируется в спектрах ЭПР. Полосы флуоресценции при 390 нм (до облучения образцов) и 520 нм (после облучения) связаны с кислородными центрами.
5. При синтезе ФЦС, обогащенного изотопом циркония-91, в спектрах ЭПР обнаружен сигнал  $g = 1,86$ , связанный с цирконием.
6. Установлено, что интенсивность РПЦ-сигналов фтора зависит от состава ФЦС, что связано с выводами о перестройке структурного состояния фтора в сетке стекла. Представляется перспективным проанализировать зависимость сигналов РПЦ фтора и кислорода от состава этих стекол и сравнить эти зависимости с данными по электропроводности и оптической люминесценции и спектрами ЯМР  $^{19}\text{F}$ .
7. Показано, что подобные центры излучения  $\text{F}_2^-$  и  $\text{F}^0$ -типа индуцируются в ФЦС и фторидных соединениях, а также обнаружены аналогичные сигналы от кислорода.



## **ГЛАВА VI. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕЛЕЙ И СТЕКОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ КОЛЛОИДНЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Хорошо известны так называемые неорганические схемы синтеза на основе растворимых силикатов или золь кремневой кислоты [200;с.253-260]. Однако работ, посвященных созданию этим методом монолитных образцов стеклообразных материалов и изучению их свойств, значительно меньше. Целью настоящего раздела является исследование формирования монолитных стеклообразных материалов золь-гель методом на основе кремнезольей. При этом процесс образования структур распространится на весь объем рассеивающей системы, и система перейдет в особое состояние. В этом случае система будет иметь однородную высокую вязкость и будет обладать свойствами как твердого тела, так и жидкости [216;с.146-149]. Для получения сигналов ЭПР образцы нагревали до 900 °С и облучали дозой  $10^8$  Р в гамма-поле мощностью 3000 Р/сек.

Нами показаны методы получения монолитных образцов пористых ксерогелей и кварцевых стекол из коллоидных кремнезольей.

Термическая обработка образцов проводилась в гамма-поле и вне поля. Спектроскопические исследования показали, что оптические свойства стекол, полученных при высокой температуре и золь-гель методом, очень близки друг к другу. Во-вторых, показано, что количество дефектов при термической обработке в гамма-поле в 2-2,5 раза меньше, чем при обработке вне поля.

### **§ 6.1 Стеклообразные материалы, синтезированные на основе кремнезоля**

Система, полностью потерявшая текучесть в результате образования внутренних структур за счет действия молекулярных сил сцепления между коллоидными частицами или макромолекулами полимеров, называется

гелевым красителем. Пространственные гели обычно наполнены растворителем. При образовании геля соотношение количеств дисперсной фазы и дисперсионной среды в системе остается неизменным. «Гель» – продукт, потерявший текучесть в результате образования внутренней структуры растворов полимеров. Процесс гелеобразования в коллоидных системах зависит от следующих факторов:

- 1) форма и размер коллоидной частицы или полимерной микромолекулы;
- 2) соотношение количества дисперсной фазы и дисперсионной среды (то есть концентрация дисперсной фазы);
- 3) температура;
- 4) время;
- 5) добавление электролита дает отличный эффект.

Хотя гель отличается от золя тем, что он не является жидким, можно сказать, что большой разницы между гелем и золем нет. Когда золь превращается в гель, система затвердевает, но большинство ее физических свойств изменяются мало [217;с.1-16. 219;с.253-260].

Полученные гели подвергались изотермической конвективной сушке при  $20 \div 60$  °С. Для получения монолитных образцов большого размера в ряде случаев использовался метод сушки, описанный в [218;с.89-92] и заключающийся в том, что на завершающей стадии процесса монолитный образец сушился в пористом порошке  $\text{SiO}_2$ , содержащем водно-формаидную смесь. Высушенные образцы имели форму цилиндра высотой до 10 мм и диаметром до 87 мм. Пористые ксерогели спекали при нагревании до  $\sim 1000$  °С и получали кварцевое стекло. В процессе получения материалов нами исследовалось влияние температуры и химического состава исходной смеси на продолжительность гелеобразования  $\tau_{\text{гел}}$  и интенсивность сушки  $j$ , определяемую по [219;с.253-260] как

$$j = \frac{\Delta m}{\bar{s} \cdot \Delta \tau}$$

где  $\Delta m$  и  $s$  – уменьшение содержания геля в период времени  $\Delta t$  и усредненное значение площади поверхности образца.

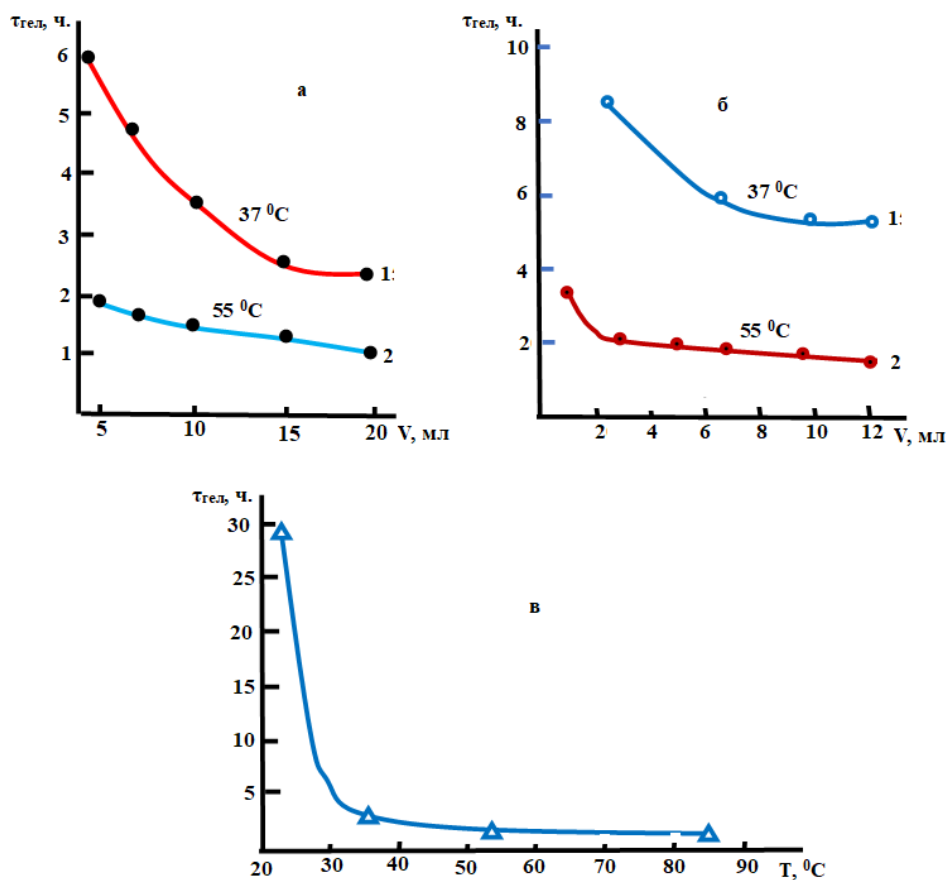
Нами изучены показатель преломления, плотность, а также спектры светоослабления материалов в области 160÷1000 нм и их изменения под действием  $\gamma$ -облучения [219;с.253-260. 220;с.78-81]. Измерения показателя преломления материалов ( $\lambda = 0.63$  мкм) проводились рефрактометрическим методом с точностью  $2 \cdot 10^{-4}$ . Определение плотности образцов материалов осуществлялось путем их взвешивания и измерения объема, при этом погрешность определения составляла  $\pm 0.01$  г/см<sup>3</sup>.

При изучении влияния  $\gamma$ -излучения на свойства материалов образцы облучались при температурах 20 или 60 °С источником <sup>60</sup>Со дозой от 10<sup>5</sup> до 10<sup>8</sup> Р. Часть образцов подвергалась предварительной терморadiационной обработке, заключавшейся в их выдержке в поле  $\gamma$ -источника в течение 1 ч при температурах 600÷1000 °С. Другая их часть, для сравнения, термообработывалась по аналогичному режиму вне поля. После термообработки все образцы вновь облучались дозой 10<sup>8</sup> Р.

Исследования изотермической конвективной сушки монолитных кремнегелей показали, что в ходе процесса наблюдаются немонотонные изменения плотности гелей  $\rho$  и интенсивности сушки  $j$ , аналогичные описанным в работе [221;с.9-10. 216;с.146-149. 222;с.1616-1626] для гелей, полученных из кремнеорганических соединений или растворимых силикатов. Результаты работы [221;с.9-10] позволяют на основании сопоставления зависимостей  $\rho(\tau)$  и  $j(\tau)$  сделать вывод о том, что на завершающем этапе сушки (для примера, при  $\tau > 140$  ч) зона испарения жидкости перемещается во внутренние слои образца геля. Это приводит к формированию значительных перепадов влагосодержания монолитного образца.

Время играет большую роль в образовании гелей. На рис. 6.1 показаны зависимости времен гелеобразования. Процессы превращения в гель

происходят не сразу даже в системах с достаточной концентрацией. Иногда формирование структур в системе продолжается и после готовности геля. В результате увеличивается прочность и эластичность геля.



**Рис. 6.1. Зависимости времени гелеобразования в системе кремнезоль-формаид -  $\text{NH}_4\text{OH}$  от содержания  $\text{NH}_4\text{OH}$  (а), формаида (б) и температуры (в).**

**Объемное отношение компонентов: 60 : 15 : x (а), 60 : 10 : x (б), 60 : 15 : 10 (в). . [219;с.253-260]**

Использование метода на завершающей стадии процесса позволило уменьшать градиенты влагосодержания в образцах. Высушенный кремнегель получился прозрачным и однородным. После завершения процесса сушки кремнегели подвергались термообработке со скоростью нагревания 1 град/мин. Высушивание и термическая обработка кремнегелей при высоких температурах 600 °C существенно уменьшают количество пор и их взаимосвязь за счет вязкостного механизма течения.

После некоторого выдерживания гели начинают сжиматься в размерах и вытеснять дисперсионную среду. В это время дисперсная фаза отделяется от дисперсионной среды. Процесс саморазделения геля на два слоя называется синерезисом. Следует также сказать, что в результате синерезиса гель лишь уменьшает свои размеры и принимает форму контейнера, в который он помещен.

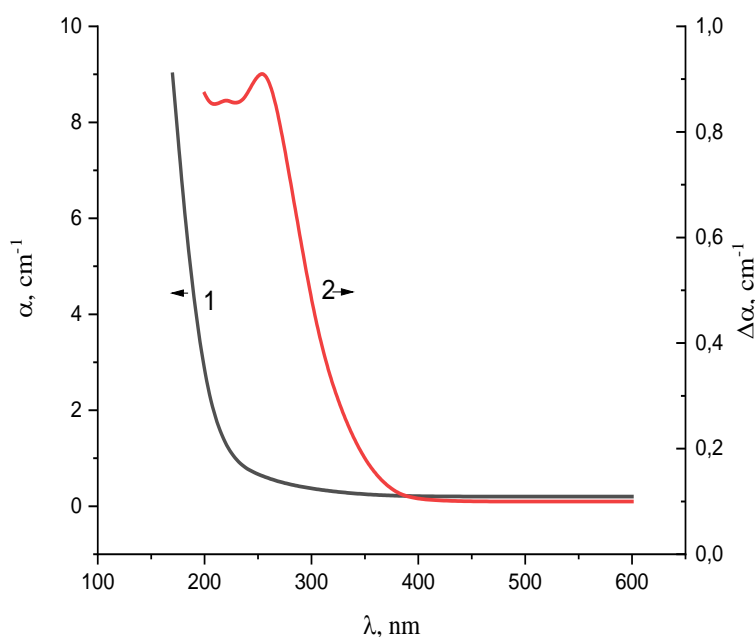
В настоящее время золь-гель методом получают волокна  $\text{SiO}_2$ , кварцевые стекла и изучают морфологию их поверхности, а также оптические характеристики и электрические свойства синтезированных этим методом порошков  $(\text{Sr,Rb})\text{TiO}_3$ . Положительный температурный коэффициент проводимости в такой титанатной полупроводниковой керамике был впервые обнаружен в 1955 году. Керамическая проводимость резко сжимает (переводит) фазу превращения из тетрагональной в кубическую фазу. После этого велись активные исследования по улучшению электрических свойств до высокого уровня и разрабатывалось ее применение в качестве нагревателя, присоединительного элемента и для автоматического размагничивания цветных телевизоров.

Начиная с 55-года XX века появляется большее число научных работ, где в качестве исходных коллоидных растворов используются неорганические вещества [91;№62100421. 92;№62100422. 93;с.10-14]. Успешно разрабатываются также и методы синтеза по смешанной схеме, где в качестве исходных, наряду с неорганикой, используются и органические соединения [94;с.105-111. 95;с.21-28. 96;с.654-661. 97;3-112436. 98;с.11-67. 99;с.7769-7779]. В работах [93;с.10-14. 242;с.73-74] отмечается, что в процессе синтеза сперва получают неорганические гели, далее формируются стекла.

Установлено, что гели формируются быстрее при  $T > 800$  °С, а при спекании этим же методом мы получили монолитное прозрачное кварцевое стекло.

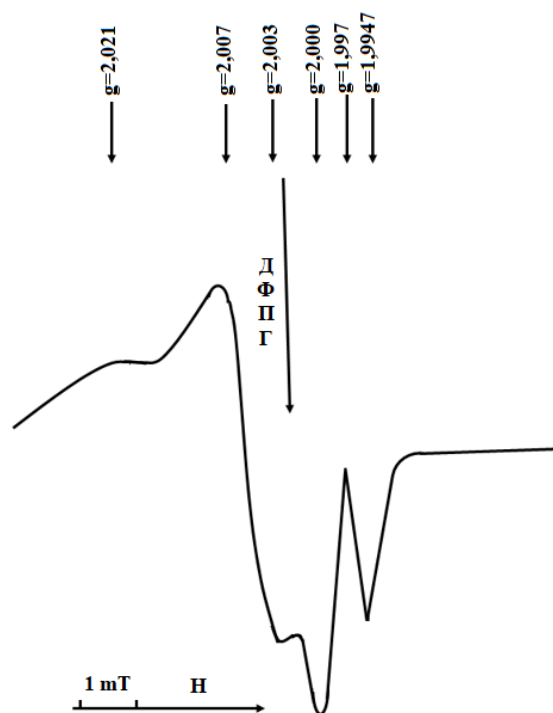
Отметим, что выяснение природы рассеивающих неоднородностей в полученных золь-гель методом материалах требует проведения дополнительных экспериментов.

На рисунке 6.2 приведены спектры оптического поглощения кварцевых стекол, синтезированных золь-гель-методом. В спектрах наведенного поглощения обнаруживаются E'-центры (в 215 нм) и центры немостиковых кислородных атомов (260 нм), интенсивности которых увеличиваются с повышением дозы облучения.



**Рис. 6.2. Спектры поглощения кварцевого стекла: 1 - синтезированного его спеканием, 2 - синтезированного спеканием кремнегелей и облученного  $\gamma$ -лучами дозами  $10^6$  Р [219;с.253-260]**

ЭПР-спектроскопия также подтверждает наличие указанных центров в синтезированных нами кварцевых стеклах (смотрите рисунок 6.3). Видно, что у кварцевого стекла после облучения в спектрах ЭПР наблюдаются РПЦ:  $g_{\max}=1,997$  ( $\Delta H=3$  Э) и линии с  $g=1,9947$  ( $\Delta H=4$  Э).



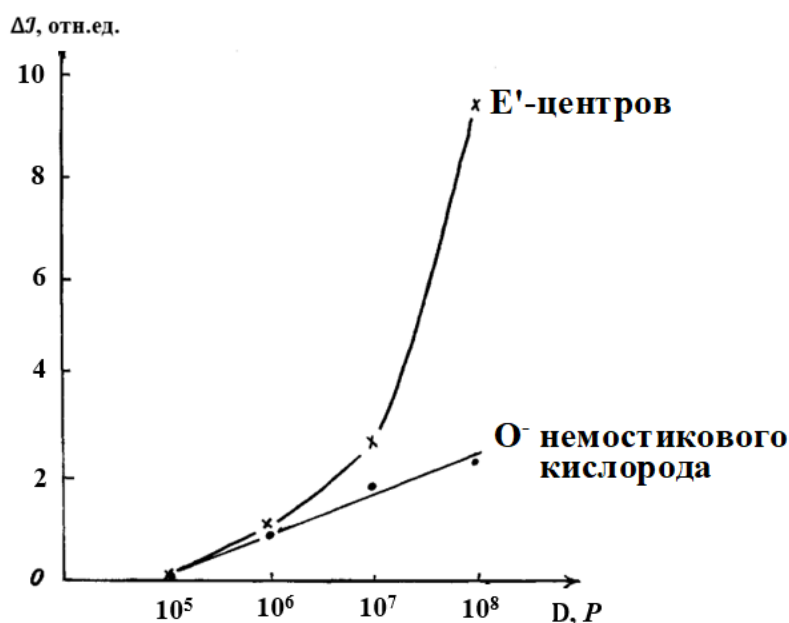
**Рис. 6.3. Спектры ЭПР кварцевого стекла, полученного спеканием гелей, облученного гамма лучами  $10^7$  Р. [219;с.253-260]**

Также наблюдаются РПЦ с  $g_{cp}=2,01$  ( $g_1=2,003$ ;  $g_2=2,007$ ;  $g_3=2,021$ ), обусловленные центрами  $\equiv Si - \dot{O}$  немостикового кислорода и  $\equiv Si - O - \dot{O}$  пероксидного радикала [217;с.1-16]. Сопоставление результатов с данными [218;с.89-92] показывает, что в  $g$ -факторах центров немостикового кислорода и пероксидного радикала в значениях есть незначительные различия. Это, возможно, обусловлено структурными особенностями. Однако, кроме этих сигналов наблюдается сигнал РПЦ с  $g=1,9947$ . Этот сигнал со значением  $g$ -фактора наблюдается в облученном стеклообразном  $GeO_2$  и в кварцевых стеклах с примесью германия, [223;с.40-44. 213;с.165-225. 224;с.1289–1299. 214;с.67-73]. Можно сказать, что в исследованных нами стеклах это связано с присутствием в исходных материалах неконтролируемой примеси германия.

Однако, помимо указанных выше сигналов наблюдался сигнал радиационного центра с  $g = 1,9947$ . Именно такие сигналы наблюдаются после облучения в стеклообразных  $GeO_2$  и кварцевых стеклах, пропитанных

германием, по значениям g-фактора [223;с.40-44. 213;с.165-225. 224;с.1289–1299. 214;с.67-73]. Исходя из этого можно сказать, что исследованные нами стекла связаны с наличием неконтролируемых примесей германия в тех же исходных материалах.

На рисунке 6.4 приведены дозовые зависимости интенсивности сигналов от E'-центров (кривая 1) и от центров немостикового кислорода (кривая 2) в ЭПР спектрах  $\gamma$ -облученных кварцевых стекол, синтезированных золь-гель методом. Видно, что наблюдается линейная зависимость амплитуды сигнала ЭПР немостикового атома кислорода в широкой области доз в синтезированных нами стеклах, что можно использовать как высокодозовый дозиметр [225;с.171-172. 226;с.109-110. 227;с.327-329. 228;с.112-113].



**Рис. 6.4. Дозовые зависимости интенсивности сигналов кварцевых стекол, полученных золь-гель способом [219;с.253-260]**

В таблице 6.1 приведены данные по влиянию термообработки в гамма-поле на спектры ЭПР. Сопоставление спектров ЭПР показывает, что интенсивность сигналов в 2-2.5 раза меньше, чем в термообработанных стеклах вне гамма-поля. Анализ полученных результатов позволяет сделать



вывод, что в структуре кварцевых стекол, полученных неорганическим золь-гель синтезом, под действием гамма излучения уменьшается число дефектов [229;с.32-34. 230;с.206-207. 231;с.67. 232;с.69. 234с.290-294].

**Таблица 6.1**

**Зависимость интенсивности (J) сигналов ЭПР синтезированных золь-гель методом облученных и необлученных кварцевых стекол [219;с.253-260]**

| №        | m (мг) | A <sub>усил</sub> (мм) | K     | J     | J <sub>n</sub> /J <sub>1</sub> |
|----------|--------|------------------------|-------|-------|--------------------------------|
| γ-поле   | 250    | 40                     | 0,125 | 5     | 1                              |
| вне поля | 250    | 90                     | 0,125 | 11,25 | 2,25                           |

### **§ 6.2. Способ получения стеклообразного имитатора аметиста**

Благодаря своим уникальным свойствам кварцевое стекло находит широкое применение в различных отраслях промышленности и научных исследованиях. Оно используется в производстве лабораторной посуды, оптических приборов, полупроводниковых чипов, солнечных панелей и многих других изделий. Кварцевое стекло также используется в промышленности для создания высокотемпературных печей, где оно выдерживает экстремальные условия [238].

Обладая наименьшим среди стёкол на основе SiO<sub>2</sub> показателем преломления ( $n_D = 1,4584$ ) и наибольшим светопропусканием, особенно для ультрафиолетовых лучей, применяется для изготовления линз из кварца в анастигматах, где требуется использование оптических материалов с большим диапазоном коэффициентов преломления. Широкое применение линз из кварца связано также с современным уровнем технологий получения и обработки твердых оптических стеклообразных материалов из кварца.

Аметист – это самая ценная разновидность кварца, известная со времен Древнего Египта. Как и все минералы этой группы, он представляет собой диоксид кремния SiO<sub>2</sub>. В химический состав также входит небольшое

количество оксида железа  $Fe_2O_3$  [236;с.328-331], из-за чего окраска кристалла становится более интенсивной на концах. Распределение окраски обычно неравномерное, характерна ее зональность. Палитра включает оттенки фиолетового – от светло-сиреневого до тёмно-пурпурного. Аметист легко теряет цвет под воздействием облучения и солнечных лучей, а при нагревании от 300°C до 500°C минерал становится бесцветным.

Твёрдость аметиста по шкале Мооса равна 7. Плотность около 2,65 г/см<sup>3</sup>, характерна прозрачность со стекляннм или перламутровым блеском и белый цвет черты. В связи с получением синтетических аналогов ряда природных ювелирных камней остро встал вопрос о методах отличия натурального аметиста и его подделки. Аметист – распространенная порода, но его дорогие оригинальные образцы часто подделывают. Имитация самоцвета может быть из стекла или пластика. Стекло — наиболее дешевый и распространенный заменитель драгоценных камней. Прозрачные аметисты заменяют окрашенным хрустальным стеклом. Стекла можно отличить по присутствию газовых пузырьков различной формы, иногда свилей, сгустков красителей. Кроме чисто стеклянных имитаций применяют сдвоенные (дублеты) и строенные (триплеты) камни, склеенные из стекла и натурального камня. На поверхности склеивания наблюдаются пузырьки, расположенные в одной плоскости. Стекло остается неизменным при погружении в воду, натуральный аметист приобретет более густую окраску, а по краям бледнеет. Стеклянная подделка минерала меняет окраску на свету и под лучами солнца; аметист сохраняет цвет. Ряд отличий можно установить, исследуя камень под микроскопом или лупой [239;с.45-46].

В настоящее время на рынке часто можно встретить ювелирные изделия, в которых в качестве вставок применяются синтетические камни. Поскольку технологии получения синтетических материалов постоянно совершенствуется, то можно ожидать, что в будущем их количество возрастет, а также улучшится их качество и сходство с природными камнями.

На основе полученных результатов, нами предложен способ имитации природного аналога аметиста стеклом, синтезированным золь-гель методом. Предлагаемый нами способ [235;с.42-48] относится к методам получения стеклообразных оптических ювелирных материалов.

Известно [236;с.328-331], что цвет природных и искусственных кристаллов аметиста обусловлен ионами щелочных металлов, железа и алюминия и, в основном, определяется поглощением света дефектными центрами. 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 [236;с.328-331], которые обусловлены тем, что электронная структура природного кристаллического кварца и искусственного кварцевого стекла на основе  $\text{SiO}_2$  характеризуется близкими спектроскопическими параметрами [237;с.2007-2012].

Состав разработанного нами искусственного имитатора аметиста приведен в таблице 6.2, а параметры синтеза – в таблице 6.3.

Полученные образцы высококремнеземистого стекла облучали гамма-лучами до нужной дозы. Измерен спектр поглощения имитатора аметиста (смотрите рисунок 6.6)

**Таблица 6.2**

**Состав разработанного искусственного стеклообразного имитатора аметиста [235;с.42-48]**

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

Таблица 6.3

**Параметры синтеза искусственного стеклообразного имитатора  
аметиста [235;с.42-48]**

| №<br>П/п | Содержание<br>SiO <sub>2</sub> в золе,<br>г/л | Характеристика<br>геля                     | Состав<br>материалов,<br>мол %   | Характеристика<br>стеклообразного<br>имитатора аметиста                    |
|----------|---|--|--|--|
| 1        | 45  | Прочность<br>мала                          | -  | -  |
| 2        | 50  | Гель прозрачный,<br>однородный,<br>прочный | Na <sub>2</sub> O- 0,01<br>K <sub>2</sub> O- 0,01<br>Li <sub>2</sub> O- 0,1<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,1<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,005 | Умеренная<br>аметистовая<br>окраска  |
| 3        | 60  | Гель прозрачный,<br>однородный,<br>прочный | Na <sub>2</sub> O- 0,6<br>K <sub>2</sub> O- 0,5<br>Li <sub>2</sub> O- 0,3<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,3<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,01    | Аметистовая<br>окраска<br>интенсивная                                      |
| 4        | 75  | Гель прозрачный,<br>однородный,<br>прочный | Na <sub>2</sub> O- 1<br>K <sub>2</sub> O- 1<br>Li <sub>2</sub> O- 0,5<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,5<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,05        | Ярко выраженная<br>аметистовая<br>окраска,<br>незначительная<br>дымчатость |
| 5        | 80  | Гель неоднородный                          | -  | -  |

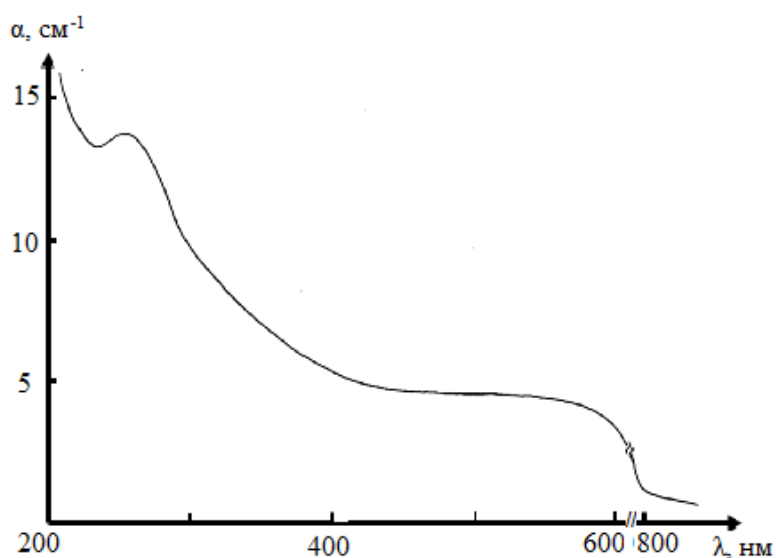


Рис. 6.6. Спектр поглощения имитатора аметиста [235;с.42-48]

## Выводы по шестой главе

1. Установлено, что наблюдаемые собственные радиационно парамагнитные центры в кварцевом стекле, полученном золь-гель синтезом, близки к параметрам аналогичных центров в кварцевом стекле, синтезированном высокотемпературным синтезом.
2. Разработан способ получения искусственного имитатора аметиста методом синтеза стекол, обеспечивающий высокую производительность синтеза, дешевизну и экономичность.
3. 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  $20\div 60$  °С, а для получения монолитных ксерогелей большого размера использовался метод, в завершающей стадии которого монолитный образец сушился в пористом порошке  $\text{SiO}_2$ .
4. Показано, что спеканием монолитных ксерогелей (силикогелей) при  $\sim 1000$  °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  $\sim 70$  Å.

## 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 поле воздействия  $\gamma$ -излучения и экспериментально показана возможность использования радиационно-стимулированной диффузии для увеличения скорости ионообменного формирования волноводных слоев в стеклах.
2. Разработан 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 увеличение показателя преломления, числа волноводных мод и глубины волноводного слоя.
3. Методом ЭПР- спектроскопии обнаружено, что в смешанных натриево-калиево-силикатных стеклах, полученных и традиционным высокотемпературным синтезом, и низкотемпературным ионообменным способом, доля ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации возрастает при увеличении содержания  $K_2O$  в стекле.
4. Установлено, что при ионообменном процессе повышение в составе щелочно-германатных стекол концентрации катионов  $K^+$  обуславливает структурное преобразование сетки германатного стекла, в результате которого количество пероксидных радикалов, находящихся в октаэдрическом окружении германия, увеличивается, а число E'Ge-центров, расположенных в тетраэдрическом окружении германия, уменьшается.
5. Показано, что в фосфатных стеклах при ионном обмене в расплаве соли  $KNO_3$  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  $^{\circ}\text{C}$ , а для получения

монолитных ксерогелей большого размера использовался метод, в завершающей стадии которого монолитный образец сушился в пористом порошке SiO<sub>2</sub>.

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.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

В заключении я выражаю глубокую признательность моему научному консультанту, д.ф.-м.н., проф. И. Нуритдинову за постоянный интерес к моему исследованию и за участие в обсуждениях полученных результатов.

Считаю своим долгом упомянуть моих покойных коллег и наставников, д.ф.-м.н., проф. Г. Икрамова, к.т.н. доц. И.Х. Исаева и к.ф.-м.н. Ш.К. Салимова, с которыми я бок о бок проработал долгие годы. Они уделяли постоянное внимание моей работе и всегда поддерживали ценными советами.

Также выражаю признательность директору ИЯФ АН РУз, д.т.н., академику И.И. Садыкову, зам. директора д.ф.-м.н., проф. Ташметову М.Ю., проректору по инновациям Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова д.ф.-м.н. Х. Хушвактову и заведующему кафедрой Физики твердого тела С.Н.Сражеву, а также всему коллективу кафедры за содействие в завершении данной работы.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Икрамов Г.И., Салахитдинов А.Н., Яркулов У., Исаев И.Х., Нуритдинов И. Физико-химические исследования кислородосодержащих материалов. –Ташкент: изд. "ФАН", 1982, – С. 35-38.
2. Машковцев Р.И. Структура и электронное состояние собственных дефектов и примесей в кристаллах кварца, берилла и КТА по данным электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Новосибирск, 2009. – С. 16-33.
3. Орлов В.В. Механизм образования дефектов в природных модификациях кварца и их спектры ЭПР // Сб. трудов XXXIV международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования». – Пенза, 2020. – С.27-35.
4. Doris Ehrt. Radiation Defects in Borosilicate Glasses. Glass Technology: European // Journal of Glass Science and Technology. March 2003. – Part A 44(2):46-49
5. Зацепин А.Ф., Гусева В.Б., Важенин В.А., Артёмов М.Ю. Парамагнитные дефекты в гамма-облученных Na/K-силикатных стеклах // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54. – Вып. 9. –С. 1664-1674.
6. Fukata N., Yamamoto Y., Murakami K., Hase M., Kitajima M. In situ spectroscopic measurement of transmitted light related to defect formation in SiO<sub>2</sub> during femtosecond laser irradiation // Appl. Phys. Lett. – 2003. –V.83. – № 17. – P.3495-3497.
7. Aaron B., Charles A.A., Miller J. R. Visible Spectroscopy of Irradiated High-Alkali Borate and Mixed-Alkali Phosphate Glasses // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V.64 (3). – С.158 – 162
8. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Уголков В.Л., Цыганова Т.А. Химическое строение внутренней поверхности и структура силикатных мезопористых стекол. // «Стекло: наука и практика» GlasSP 2021: Сборник тезисов Третьей Российской

- конференции с международным участием. – СПб: ООО Издательство «ЛИМА», 2021. – С.45.
9. Mark J. Nilges & Yuanming Pan & Rudolf I. Mashkovtsev. Radiation-damage-induced defects in quartz. I. Single-crystal W-band EPR study of hole centers in an electron-irradiated quartz // *Phys Chem Minerals*. – 2008. – V.35. – С.103–115
  10. Stern K.H. Glass – Moltern solt Interactions // *Chem. Rew.* – 1966. – V.6. – №4. – pp. 355-372.
  11. Малиновский В.К., Суровцев Н.В. Неоднородность в нанометровом масштабе как универсальное свойство стекол // *Физ. хим. стекла*. – 2000. – Т. 26. – № 3. – С.315–321.
  12. Carbonaro CM, Fiorentini V, Berardini F. Proof of the thermodynamical stability of the E' center in SiO<sub>2</sub> // *Phys Rev Lett*. – 2001. – V. 86. – С.3064–3067.
  13. Rakov L.T. Role of Germanium in Isomorphic Substitutions in Quartz // *Geochemistry International*. – 2015. – Vol.53. – N.2. – pp. 171–181.
  14. Красильников В.Н., Слепухин В.К. Синтез и спектральный анализ стекол, образующихся в системе K<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> // *Аналитика и контроль*. – 2007. – Т. 11. – №4. – С. 274-280.
  15. Orlinski D.V., Gritsyna. V.T. Radiation resistance investigation of quartz glass KU-1 // *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics* (5). – 2000. – N. 3. – P. 60-63
  16. Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V., Glushkova V.V., Makhov V.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Tumansky B.L. Optical and EPR Spectroscopy of Manganese Ions in Fluorozirconate Glasses // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Т. 66. – № 10. – С. 1577-1582.
  17. Бреховских М.Н., Батыгов С.Х., Моисеева Л.В. Модифицированные фторцирконатные стекла, легированные РЗ и переходными элементами // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей

- Российской конференции с международным участием, – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. – Т. 1. – С. 22
18. Арбузов В.И. Зависимость нелинейного показателя преломления лазерных и оптических стекол от их оптических постоянных // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием. – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. – Т. 1. – С.46-47.
  19. Полисадова Е.Ф. Люминесценция кристаллов с оксианионами и оксидных стекол при возбуждении импульсами потока электронов: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Томск, 2017. – С.222-277.
  20. Jiaqi Jin, Pranay Asai, Xuming Wang, Jan D. Miller, Milind Deo. Simulation and analysis of slip flow of water at hydrophobic silica surfaces of nanometer slit pores // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 626 (5). – P. 2-23
  21. Weiwei He, Yitong Liu, Wayne G. Wamer, Jun-Jie Yin. Electron spin resonance spectroscopy for the study of nanomaterial-mediated generation of reactive oxygen specie // Journal of Food and Drug Analysis. – 2014. – Vol.22. – Issue 1. –pp. 49-63
  22. Дзюба С.А. Метод спиновых и зондов с использованием импульсной ЭПР-спектроскопии // Успехи химии. – 2007. – Т.76. – № 8. – С.752-768.
  23. Gianpiero Buscarino. Experimental investigation on the microscopic structure of intrinsic paramagnetic point defects in amorphous silicon dioxide: PhD Thesis. – Palermo, 2007. – P. 67-77.
  24. Бочарова Т.В. Радиационно- и фотостимулированное дефектообразование в активированных оксидных и фторидных стеклах: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург, 2006. – С. 15-35.
  25. Холдин К.В., Кадиров М.К., Валитов М.И., Нефедьев Е.С. Изучение электронного парамагнитного резонанса. Методические указания к лабораторной работе. – Казань: Из-во Казан. Гос. Технол. Ун-та, 2008. – С. 21.

26. Dyadenko M. V., Rodionova V. N, Karpovich V. A., Petukhovskaya A. G. Glass, transparent for electromagnetic radiation of microwave range // Труды БГТУ, 2017, – Серия 2, – № 2, – С. 132–138.
27. Shin Toyoda. The E1' center in natural quartz: ITS formation and applications to dating and provenance researches // Geochronometria. 2011. –Т.38(3) – С.242-248.
28. Ильина И.Г., Михалев О.В. Дизайн, синтез и спектральные свойства координационных соединений переходных металлов на основе органических автокомплексов // Журнал органической химии. – 2011. –Т. 47. – С. 2-7.
29. Трухан Э.М. Введение в биофизику: Учебное пособие. – М.: МФТИ, 2008. – С. 230-232.
30. Дембовский С.А., Зюбин А.С., Кондакова О.А. Гипервалентные дефекты в оксидных стеклообразователях // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – Т. XLV. – № 3. – С.92-100.
31. Красильников В.Н., Слепухин В.К. Синтез и спектральный анализ стекол, образующихся в системе K20-V205-V204-S03 // Аналитика и контроль. 2007. – Т. 11. – №4. – С. 274-280.
32. Колобов А.Ю., Сычева Г.А. Развитие работ по исследованию кварцевого стекла // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием, – СПб: ООО Издательство «ЛЕМА», 2021. –Т. 1, – С. 60-62.
33. Никоноров Н.В., Асеев В.А., Жуков С.Н., Игнатьев А.И., Киселев С.С., Рохмин А.С. Волноводная фотоника. Учебное пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Волноводная фотоника». – СПб: СПбГУ ИТМО, 2008. – С.11-33.
34. Varshneya A.K., Kreski P.K. The chemistry of chemical strengthening of glass // in Book: Processing, properties, and applications of glass and optical materials / Editors: A.K. Varshneya, H.A. Schaeffer, K.A. Richardson, M.

- Wightman, L.D. Pye. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. – pp.107–114.
35. Карапетян Г.О., Петровский Г.Т., Ремизов Н.В. Фундаментальные основы создания стеклообразных материалов градиентной оптики // XV International congress on glass. – Leningrad, 1989. – Volume 2a. – pp. 65-70.
36. Исаев И.Х., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Шаропов Х. Получение волноводов под действием гамма-поля на основе силикатного стекла // VII-International Conference "Modern Problems of Physics", S.U.Umarov Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Tajikistan. October 9-10, 2020. – Dushanbe, Tajikistan, 2020. - pp.106-108.
37. Mikio Ikenishi, Atsuko Morita, Xuyelu Zou. Glass substrate for information recording medium and magnetic information recording medium which the glass substrate is applied // US Patent Application 2003/0109370 A1 (June 12, 2003); C03C 3/091; C03C 3/85; C03C/087.
38. Daoxin Dai, Di Liang and Liu Liu. Introduction for the Integrated Photonics: Challenges and Perspectives feature // Photon. Res. – 2015. – Vol. 3. – N. 5. – pp. IP1- IP2
39. Gopinath A., De La Rue R.M., Okamoto K., Soref R.A. Introduction to the issue on integrated optics and optoelectronics // IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics. – 2002. – Vol.8(6). – pp. 1215-1216.
40. Конон М.Ю., Полякова И.Г., Золотов Н.А., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Столяр С.В., Антропова Т.В. Стеклообразующая система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : фазовое разделение, кристаллизация и физико-химические свойства // «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Сборник тезисов Третьей Российской конференции с международным участием. – СПб: ООО Издательство «ЛЕНМА», 2021. – Т. 1. – С. 62-63.
41. Mazzoldi P., Sada C. A trip in the history and evolution of ion-exchange process // Mat. Sci. Eng. B. – 2008. –Vol.149. –P. 112–117.
42. Гончаренко А.М., Карпенко В.А. Основы теории оптических волноводов // Изд. 2. URSS, 2004. – С.35-63.

43. S.Hödemann, Valdmann A., Paemurru M., Anton J., Kiisk V., Tkaczyk E., Kikas J. Measurement of stress build-up of ion-exchange strengthened lithium aluminosilicate glass // *J. Am Ceram Soc.* – 2020. –V.103(4). –P. 2407-2420.
44. Раевский А.С., Раевский С.Б., Усков О.В. Спектр волн круглого открытого слоистого диэлектрического волновода // *Ядерная энергетика и техническая физика.* – 2010. – С.104-117.
45. García A.P., Pérez-Ocón F., Jiménez J.R. Planar dielectric waveguides in rotation are optical fibers: comparison with the classical model // *Optics Express.* – 2008. –Vol. 16. – Issue 2. – pp. 927-936.
46. Петрова М.С., Долгополов И.С., Сюй А.В., Прокопиев Н.Н. Разработка прибора для определения электрооптических коэффициентов кристаллов класса 3М фоноскопическим методом // *Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» 19-23 октября 2020.* – Санкт-Петербург (Россия), 2020. – С.245-248.
47. Lan, S., Lee, H.J., Lee, S.H., Ni, J., Lai, X., Lee, H.W., Song, J.H., Lee, M. G., Experimental and numerical study on the viscoelastic property of polycarbonate near glass transition temperature for micro thermal imprint process // *Materials & Design.* – 2009. –V.30(9). – pp. 3879-3884.
48. Зеленовский П.С. Основы интегральной и волоконной оптики. Учеб. пособие / П.С. Зеленовский; [отв. ред. Я.Ю. Волкова]; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – С.9-34.
49. Ari Tervonen. Brian R., Seppo Honkanen. Seppo Honkanen. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. // *Optical Engineering.* – 50(7). – July 2011. – pp. 071107-1- 071107-15
50. Jing X., Tian Y., Zhang J., Chen S., Jin Y., Shao J., Fan Z. Modeling validity of femtosecond laser breakdown in wide bandgap dielectrics // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258(10). – pp. 4741–4749.

51. Бочарова Т.В. Кинетика накопления и распада парамагнитных центров в  $\gamma$ -облученных активированных фосфатных стеклах // Физика тв. тела. – 2005. – Т. 47. – № 9. – С. 1578-1585.
52. Molten salt for chemical strengthening of glass and application process there of // Application filed by Zhejiang University ZJU. 2010-09-09. Priority to CN 201010276766. 2010-12-22. Publication of CN101921054A
53. Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84. – Вып. 11. – С. 96-100.
54. Арбузов В.И., Бочарова Т.В., Сысоев Д.С. Оптические свойства многосвинцовых фосфатных стекол // Тезисы докладов XIII международной конф. “Физика диэлектриков”, 2-6 июня 2014. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2014. – С. 101-104.
55. Бочарова Т.В., Тагильцева Н.О., Сысоев Д.С., Васильева А.Г. Влияние ионообменной обработки и гамма-облучения на спектроскопические свойства фосфатных стекол, активированных европием // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки 4. – 2011. – С.137-142.
56. Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Tagil'tseva N.O., Vlasova A.N. Manifestation of microinhomogeneous structure of doped fluorophosphate glasses in  $\gamma$ -induced optical spectra // Proceedings of SPAS jointly with UWM, 5-8 July 2006. – Olsztyn, Poland, 2006. – V.10. – pp.104 –108.
57. Ali Talimian. Strengthening of Soda-Borosilicate Glasses by Ion. Exchange Processes: Doctoral Thesis. 2016. – P. 4-23, 40-67.
58. Бочарова Т.В. Свойства и структура свинецсодержащих фторалюминатных стекол, активированных европием // Неорг. матер. – 2004. –Т. 40. –№ 10.– С. 1258-1264.
59. Бочарова Т.В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Курявый В. Г., Миронов А.М., Тагильцева Н.О. Локальное окружение ионов Tb<sup>3+</sup> во

- фторофосфатных стеклах системы  $Ba(PO_3)_2 - MgCaSrBaAl_2F_{14}$  // Физика и химия стекла. – 2008. –Т. 32. –№ 6. –С. 107-115.
60. Guglielmo Macrelli, Arun K. Varshneya, John C. Mauro. Ion Exchange in Silicate Glasses: Physics of Ion Concentration, Residual Stress, and Refractive Index Profiles // <https://arxiv.org/abs/2002.08016v2>. – Submitted on 19 Feb 2020. – V1. –56 p.
61. Дёмичева И.А., Сидорова А.И., Никонорова Н.В., Шахвердова Т.А. Формирование люминесцентных оптических волноводов в силикатном стекле при вводе ионов меди методом ионного обмена // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2015. – Том 15. – № 1. – С. 54-59.
62. Игнатъев А.И., Сгибнев Е.М., Дёмичев И.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Хрущева Т.А., Шахвердов Т.А. Особенности люминесценции силикатных стекол с серебром, введенным методом ионного обмена // Оптика и спектроскопия. – 2014. –Т. 116.– № 4. – С. 631–637.
63. Кузьмин К.Л. Влияние химического состава и поверхностной модификации на механические свойства алюмосиликатных волокон: Дис. ... канд. хим. наук. – Москва: МГУ, 2017. – С. 73.
64. Erdem İ., Guldiren D., Aydin S. Chemical tempering of soda lime silicate glasses by ion exchange process for the improvement of surface and bulk mechanical strength // J. Non-Cryst. – 2017. – Solids 473. –pp.170–178. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.010
65. Образцов П.А., Нащекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н. Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена // Физика твердого тела. – 2013. –Т. 55. –№ 6. –С. 1180–1186.
66. Ragoen, C., Marple, M. A. T., Sen, S., Lambrecht, T., and Godet, S. Structural modifications induced by  $Na^+/K^+$  ion exchange in silicate glasses: A multinuclear NMR spectroscopic study // J. Non-Cryst. – 2017. – Solids 474. – pp. 9–15.



67. Rowan B.C., Wilson L.R., Richards B.S. Advanced material concepts for luminescent solar concentrators // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 2008. – V. 14. – N 5. – P. 1312–1322.  
doi: 10.1109/JSTQE.2008.920282
68. Грунин В.С., Моисеев В.В., Перякова Т.В., Соколова Э.А. Изучение процесса ионного обмена в стеклах с использованием ЭПР ионов  $V^{+}$  // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. – №4. – С. 578-581.
69. Эшбеков А.А., Рахимов О. Силикат шишалар сифатини ЭПР спектроскопия ёрдамида аниқлаш // Меъморчилик ва қурилиш муаммолари (илмий-техник журнал). – Самарқанд, 2016. – №1. – С. 83-87
70. Bocharova T.V., Karapetyan G.O., Mironov A.M., Khalilev V.D., Tagil'tseva N.O. Gamma-induced optical absorption spectra as a new method for RE-ion environment study in fluorophosphate glasses // Optical Materials. – 2006. – V.28. – P.1296–1300.
71. Бреховских С.М., Тюлькин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – С. 33-38.
72. Перепухов А.М., Кишенков О.В., Гуденко С.В., Максимычев А.В., Меньшиков Л.И., Александров Д.А., Коростылёв Е.В. Исследование порового пространства силикатов и протонной релаксации флюида магнитно-резонансными методами // Общая и прикладная физика. ТРУДЫ МФТИ. – 2013. – Том 5. – № 3. – С. 154-163.
73. Бротиковский О.И. Спектры ЭПР ионов  $Mn(II)$  и  $Fe(II)$  свинцовосиликатного стекла // Физика и химия стекла. – 1989. – Т.15, – №6. – С. 804-810.
74. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Пшенко О.А., Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Конон М.Ю., Куриленко Л.Н., Костырева Т.Г., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А. Полифункциональные свойства композиционных наноструктурированных стекломатериалов на основе пористых стекол, содержащих оксиды железа и марганца // X всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных

- систем и материалов»: Сборник тезисов докладов. 25 – 28 сентября 2023. – Санкт-Петербург, 2023. – С. 145-148.
75. Докучаев В.Г., Евстропьев С.К., Исаев И.Х., Петровский Г.Т., Салимов Ш.К., Холдина Л.В., Эшбеков А.А., Юдин Д.М. Состояние ионов Fe в ксерогелях и стеклах, полученных золь-гель синтезом из растворимых силикатов // Физика и химия стекла. – 1991. –Т. 17. –№2. – С. 339-344.
76. Brekhovskikh M.N., Dmitruk L.N., Moiseeva L.V., Fedorov V.A. Glasses Based on Fluorides of Metals of the I–IV Groups: Synthesis, Properties, and Application. ISSN 0020-1685 // Inorganic Materials. – 2009. -Vol. 45. –No. 13. – pp. 1477–1493.
77. Mehdikhani B., Borhani G.H. Optical spectroscopy of sodium silicate glasses prepared with nano- and micro-sized iron oxide particles // Processing and Application of Ceramics. – September 2013. –V.7(3). –pp.117-121.
78. Stalmashonak A., Siefert G., Abdolvand A. (2013). Ultra-short pulsed laser engineered metal-glass nanocomposites. (Springer Brief in Physics). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00437-2>. pp.5-15
79. Ветчинников М.П. Формирование в объеме оксидных стекол оптических микроструктур на основе металлических и полупроводниковых наночастиц фемтосекундным лазерным излучением: Дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2019. – С.15-26.
80. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. // Ann. Phys. – 1978. – Vol. 25. – P. 377-445.
81. Jimenez J.A., Sendova M. In situ optical microscopy approach for the study of metal transport in dielectrics via temperature- and time-dependent plasmonics: Ag nanoparticles in SiO<sub>2</sub> films // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – Vol. 134. – P. 054707-1-054707-5.
82. Chakraborty P. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33. – P.2235-2249.

83. Jimenez J.A., Sendova M., Liu H. Evolution of the optical properties of a silverdoped glass during thermal treatment // *Journal of Luminescence*. – 2011. – Vol. 131. – P.535-538.
84. Karmakar B., Rademann K., Stepanov A.L. Glass nanocomposites Synthesis properties, and applications.– Wiliam Andrew, 2016. – pp. 344-352
85. Jimenez J.A., Lysenko S., Zhang G., Liu H. Optical characterization of Ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass // *Journal of Electronic Materials*. – 2007. – Vol. 36. – № 7. – P. 812-820.
86. Fukumi K., Chayahara A., Kadono K., Sakaguchi T., Horino Y., Miya M., Fujii K., Hayakawa J., Satou M. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75. – Iss. 6. – P. 3075-3080.
87. Kuznetsov A.S., Cuong N.T., Tikhomirov V.K., Jivanescu M., Stesmans A., Chibotaru L.F., Velazquez J.J., Rodriguez V.D., Kirilenko D., Van Tendeloo G.,Moshchalikov V.V. Effect of heat-treatment on luminescence and structure of Ag nanoclusters doped oxyfluoride glasses and implication for fiber drawing // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34. – P. 616-621.
88. Shestakov M.V., Meledina M., Turner S., Tikhomirov V.K., Verellen N., Rodriguez V.D., Velazquez J.J., Van Tendeloo G., Moshchalikov V.V. The size and structure of Ag particles responsible for surface plasmon effects and luminescence in Ag homogeneously doped bulk glass // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – P.073102-1-073102-5.
89. Karthikeyan B. Fluorescent glass embedded silver nanoclusters: An optical study // *Journal of Applied Physics*. – 2008. –Vol.103. – P.114313-1-114313-5.
90. Simo A., Polte J., Pfander N., Vainio U., Emmerling F., Rademann K. Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – Iss. 45. –P. 18824-18833.
91. Cuong N.T., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Stesmans A., Rodriguez V.D. Nguyen M.T., Moshchalikov V.V. Experiment and theoretical modeling of the

- luminescence of silver nanoclusters dispersed in oxyfluoride glass // The Journal of chemical physics. – 2012. – Vol. 136. – Iss. 17. – P. 174108-1-174108-9.
92. Меркулов Е.Б., Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В. Висмутсодержащие фторцирконатфосфатные стекла // Вестник ДВО РАН. – 2019. – № 6. – С.90-95
93. Сергеев А.П., Сергеев П.Б. Поведение полос поглощения в чистых кварцевых стеклах при электронном облучении // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2011. – № 12. – С. 21-29.
94. Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Логовеев Н.А., Ярошенко Р.М. Стеклообразование во фторидных системах  $ZrF_4 - BiF_3 - MeF$  ( $Me - Li, Na, K$ ) // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 2. – С. 149–153.
95. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V.E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G., Maslennikova I.G. Crystallization and luminescence properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $ZrF_4 - BaF_2 - NaPO_3$  glass and glass ceramics // J. Non-Cryst. Solids. – 2018. – Vol. 480. – P. 61–69.
96. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Marchenko Y.V., Zverev G.A., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V., Bouzник V.M. Glasses in the system  $ZrF_4 - BaF_2 - BiF_3$  : Thermal and spectroscopic properties // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – Vol. 426. – P. 7–12
97. Меркулов Е.Б., Лукиянчук Г.Д., Марченко Ю.В. Влияние  $BiF_3$  на стеклообразование во фторцирконатных системах // Вестн. ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 34–38.
98. Babitsyna A.A., Emel'yanova T.A., Zhukov E.G., Fedorov V.A. GLass formation in the fluorozirconate systems containing lead fluoride.// Glass Physics and Chemistry. – 2007. – Т. 33. – № 6. – С. 545-549.
99. Рубан В.В., Мурин И.В., Пронкин А.А. Стеклообразование в системе  $ZrF_4 \cdot BaF_2 \cdot AlF_3$  // Физ. и хим. стекла. – 1983. – Т.9. – №4. – С. 510-512.
100. Куликов А.П., Гончарук В.К., Усольцева Т.И., Перевозкин В.В., Гурьев Н.В., Степанов С.А., Петровский Г.Т. Изучение ближнего порядка во

- фтороцирконатных стеклах методами рентгеновской дифракции и EXAFS-спектроскопии // VIII Всесоюз. совещ. по стеклообразному состоянию. – Л., 1986. –С. 263-264.
101. Сидский В.В., Семченко А.В., Васькевич В.В. Золь-гель технологии в микро- и наноэлектронике (практическое пособие); Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2020. – С. 6-10.
102. Мазурин О.В., Шульц М.М. Отчет о результатах командировки в Японию на III конф. по физике некристаллических твердых тел и IV рабочее совещание по стеклам и стеклокерамике из гелей. //ИХС АН СССР. – 1987. – С.50-52
103. Подденежный Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Монография /Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. – Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого. – 2002. –С.10-49
104. Uirich D.R. Prospects of sol-gel processes. // J. Non-Crystalline Soldis. – 1988. – V.100. – № 1-3. – P.174-193.
105. Hench L.L. Use of drying control chemical additives (DCCA) In controlling sol-gel processing. Ceramic chemical processing/ Ed. L.L. Hench, D.R. Uirich. – New York,1986. –P.52-80.
106. Заявка № 62100421. Получение стекла с добавкой фтора способом золь-гель. – Япония, 1988.
107. Заявка № 62100422. Получение пористого стекла. – Япония, 1988.
108. Подденежный Е.Н. Созревание объемно-формованных гелей при синтезе кварцевого стекла золь-гель методом /Е.Н. Подденежный, Б.В. Плющ, А.А. Бойко //Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 10-14.
109. Бойко А.А. и др. Применение методов центрифугирования в схеме золь-гель синтеза функциональных оптических материалов //Центробежная техника – высокие технологии: материалы междунар. науч. конф. 12–14 ноября 2003. – Минск: НПРУП «НПО «Центр», 2003. – С. 105-111.

110. Florian Klasovsky, Peter Claus. Biomimetic catalyst preparation with carbohydrates: The Carbohydrate-Sol-Gel (CHSG) process // *Studies in Surface Science and Catalysis*. –2006. –Vol. 162. –pp. 21-28.
111. Подденежный Е.Н. и др. Применение модифицированных аэросилов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов // *Физика и химия стекла*. – 2003. – Т. 29. № 5. – С. 654-661.
112. Заявка №63-112436. – Япония,17.05.88.
113. Алексеенко А. А., Бойко А. А., Подденежный Е. Н. Функциональные материалы на основе диоксида кремния, получаемые золь-гель методом. – Гомель ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – С. 11-67.
114. Seyed Meysam Hashemnejad, Santanu Kundu. Probing Gelation and Rheological Behavior of a Self-Assembled Molecular Gel // *Langmuir*. –2017 – Vol. 8;33(31). – pp. 7769-7779. doi: 10.1021/acs.langmuir. 7b01531.
115. Евстропьев С.К., Никаноров Н.В., Эшбеков А.А. и др. Спектры ЭПР щелочносиликатных стекол, подвергнутых ионному обмену и  $\gamma$ -облучению. // *Физика и химия стекла*. –1991. –Т.17. –№ 1. – С.126- 129.
116. [https://www.fizlabpribor.ru/a\\_d\\_pribor/sf2000.htm](https://www.fizlabpribor.ru/a_d_pribor/sf2000.htm)
117. <https://xn--80afnmflgbrt7i.xn--plai/spektrofotometr-sf-46>
118. Аникин В.И., Горобец А.П., Половинкин А.Н. Исследование распределения показателя преломления в плоских оптических волноводах, изготовленных с помощью твердотельной диффузии и ионного обмена. // *ЖТФ*. –1978. –Т. 48. –№4. –С. 797-804.
119. Зеленовский П.С. Основы интегральной и волоконной оптики. Учеб. пособие /отв. ред. Я.Ю. Волкова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – С. 9-34.
120. Исаев И.Х., Никоноров Н.В., Эшбеков А.А. и др. // А.С. СССР. №1766044. – Рег. 1.06. 1992 г.
121. Eshbekov A.A., Isaev I.X., Tuumanov B.N., Sharopov X. Ускоренный процесс переобразования волноводных слоев на основе силикатного

- стекла. // Илмий Ахборотнома. Аниқ ва табиий фанлар серияси. – Самарканд, 2021. – № 1(125). – С. 147-154.
122. Нуритдинов И., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н. Формирование волноводных слоев на поверхности стекла К-8, полученных терморadiационным ионным обменом // Физика и химия стекла. –2023. –Том 49. –№ 3. – С. 313–322.
123. Eshbekov A.A. Silikat shishalarning ionlari almashtirilgan qatlamlari xususiyatlarini o'rganish // СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси. – 2010. – №3. – С. 39-42.
124. Эшбеков А.А., Урунов И.О. Структурные микронапряжения в щелочносиликатном стекле // «Современная техника и технология горно-металлургической отрасли и пути их развития»: Материалы межд. научн.-техн. конф. «ISTIQLOL» 29-30 сентября 2008. – Навоинский горно-металлургический институт, 2008. –С. 163-164.
125. Нуриддинов И., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Зойиров С., Сафаров.О. Исследование влияние радиации на формирование волноводов в силикатном стекле// Проблемы фотоники и перспективы развития: Материалы респ. научн.-практ. конф. 27-28-мая 2022. – Ургенч, 2022. – С.6-8.
126. 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. 27-28-мая 2022. – Ургенч, 2022. – С. 211-215.
127. Manikandan D., Mohan S., Nair K.G.M. Absorption and luminescence of silver nanocomposite soda-lime glass formed by  $Ag^+$  - $Na^+$  ion-exchange // Materials Research Bulletin. – 2003. –Vol. 38. – P. 1545-1550.
128. Никоноров Н.В., Сгибнев Е.М., Сидоров А.И., Евстропьев С.К. Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии, механизмы, применения // Часть 1. Серебряные, медные и таллиевые катионы:

- Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2020. – С. 15-69.
129. Prokopenko V.B. Surface segregation of transition metals in sol-gel silica films // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 33. – P. 3152–3155.
130. Карапетян Р.О., Лунтер С.Г. Изучение поверхностной люминесценции стекол, активированных одновалентной медью // *Оптико-механическая промышленность.* – Санкт-Петербург, 1966. – №5. – С. 22-28.
131. Wojciech A. Pisarski, Karolina Kowalska, Marta Kuwik, Justyna Polak, Ewa Pietrasik, Tomasz Goryczka, Joanna Pisarska. Novel Multicomponent Titanate-Germanate Glasses: Synthesis, Structure, Properties, Transition Metal, and Rare Earth Doping // *Materials (Basel).* – 2020. –V.13(19). -p. 4422. doi: 10.3390/ma13194422
132. Евстропьев С.К., Икрамов Г.И., Салимов Ш.К., Петровский Г.Т., Эшбеков А.А., Юдин Д.М., Вахобов М.В. Структурные микронапряжения в щелочносиликатном стекле, подвергнутом низкотемпературному ионному обмену // *Физика и химия стекла.* –1992. –Т.18. – №2. – С.169-173.
133. Евстропьев С.К., Салимов Ш.К., Эшбеков А.А. Спектроскопия  $\gamma$ -облученных ионообменных щелочносиликатных стекол // *Сборник научных статей молодых учёных и специалистов СамГУ.* – Самарканд, 1992. – С. 47-48.
134. Икрамов Г.И., Исаев И.Х., Евстропьев С.К., Петровский Г.Т., Салимов Ш.К., Эшбеков А.А. Диффузионные напряжения в ионообменных щелочносиликатных стеклах // *Тезисы докладов Первой региональной конференции по радиационной физике твердого тела. Ч.1.* – Самарканд, 1991. – С. 16-17.
135. Nuritdinov I., Eshbekov A.A., Tuymenov B.N. Ionlari almashgan silikat shishalarda optik yutilishlarni tekshirish // *'Yangi turdagi muqobil energiya manbalaridan foydalanishning innavatsion yechimlari va ulardan foydalanishda*



energiyatejamkor qurilmalarni qo'llash: respublika miqyosidagi ilmiy va ilmiy-texnik anjuman. 29-aprel 2022-yil. – Andijon, 2022. –324-326 b.

136. Нуритдинов И., Эшбеков А.А., Назаров А.Х., 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: Международная научная конференция молодых ученых, сборник научных трудов: 20 октября, 2022 года. – Ташкент, 2022. – С. 344-346
137. 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: Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari, 2022 yil 25-26 noyabr. – Samarqand, 2022. – 110-112 b.
138. Yeshenko O. A. Size and temperature dependence of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles // Ukr. J. Phys. – 2012. – Vol. 57. – № 2. – P. 266–277.
139. Luka Pavic, Manuel P. F. Graca, Zeljko Skoko, Andrea Mogus-Milankovic', and Manuel A. Valente. Magnetic Properties of Iron Phosphate Glass and Glass-Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V.97 [8]. – P. 2517–2524.
140. Федоров В.А., Бабицына А.А., Емельянова Т.А. Стеклообразование в системе  $\text{ZrF}_4 - \text{LaF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{NaF}$  // Физика и химия стекла. – 2001. –№6. – с. 753 - 758.
141. Евстропьев С.К., Исаев И.Х., Никоноров Н.В., Салимов Ш.К., Эшбеков А.А., Юдин Д.М. Состояние ионов железа в силикатных стеклах при диффузии  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав}}$  по данным ЭПР спектроскопии. // Физика и химия стекла. – 1990. – Т.16. – № 6. – С. 885-890.
142. Savii C., Popovici M., Enache C., Šubrt J., Niznansky D., Bakardzieva Snejana, Caizer C., Hrianca I.  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  composites obtained by sol-gel synthesis // Solid State Ionics. – 2002. –Vol.151, No. 1–4. – pp. 219-227.
143. Никоноров Н.В. Стекла для ионного обмена в интегральной оптике: современное состояние и тенденции дальнейшего развития (обзор) / Н.В.

- Никоноров, Г.Т. Петровский // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25. – № 1. – С. 21-69.
144. Vercamer V., Lelong G., Hijiya H., Kondo Yu. Diluted Fe<sup>3+</sup> in silicate glasses: Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – V.428. –pp.138-145.
145. Орлов В.В. ЭПР дефектов в облученных кварцевых стеклах // Наука и инновации В XXI веке: актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XXI Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2020. – С.11-19
146. Jerome Grelin, Aude Bouchard, Elise Ghibaudo, Jean-Emmanuel Broquin. Study of Ag<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> Ion-Exchange Diffusion on Germanate Glasses: Realization of Single-Mode Waveguides at the Wavelength of 1.55 μm. // Materials Science and Engineering: B. – 2008. –Vol. 149. – No. 2. –pp. 190-194.
147. Wojciech A. Pisarski, Karolina Kowalska, Marta Kuwik, Joanna Pisarska, Jan Dorosz, Jacek Ż Mojda, MArcin Kochanowicz, and Dominik Dorosz. Nd<sup>3+</sup> doped titanate-germanate glasses for near-IR laser applications // Optical Materials Express. – 2022. –Vol. 12. – No. 7/1. – pp. 2912-2926
148. Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Efimov A.M., Postnikov E.S. Effects of silver ion exchange and subsequent treatments on the UV–VIS spectra of silicate glasses. I. Undoped, CeO<sub>2</sub>-doped, and (CeO<sub>2</sub> + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-codoped photo-thermo-refractive matrix glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – V. 378. – P. 213–226.
149. Кручинин Д.Ю. Физическая химия стеклообразного состояния. Учебное пособие / Д.Ю. Кручинин, Е.П. Фарафонтова; М-во науки и высшего образования РФ. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – С. 30-49.
150. Кузина С.И., Михайлов А.И. Радиационные центры в различных модификациях диоксида кремния. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – № 25. – С. 399-412.

151. Эшбеков А.А., Рахимов О., Султонов А.А. Ишқорли силикат шиша сифатини аниқлаш // *Me'morchilik va qurilish muammolari*. –Самарқанд давлат меъморчилик-қурилиш институти, 2007. – Б.50-53.
152. Эшбеков А.А. Структурные изменения в ионообменном щелочногерманатном стекле // *Замон физика ва астрономия муаммолари: Республика илмий-амалий конференция материаллари*, 20 май 2005. – Қарши давлат университети, 2005. – 160-161 б.
153. Eshbekov A.A., Tuymenov 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. – pp.191-193*
154. Эшбеков А.А., Рахимов О. Диффузия қилинган германат шишалар тузилишини ўзгаришини ўрганиш // *Me'morchilik va qurilish muammolari*. –Самарқанд давлат меъморчилик-қурилиш институти, 2013. – №2. –Б. 48-51
155. Эшбеков А.А. Влияние радиации на свойства кварцевых стекол, полученных золь-гель синтезом // *Ҳозирги замон физикасининг долзарб муаммолари: II-Республика илмий-амалий конференцияси материаллари*. – Термез ДУ, 2004. – 135-136 б.
156. Ardelean, R. Lungu, P. Pascuta. EPR and magnetic susceptibility studies of iron ions in  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$  glass matrix // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2008. – No.10(6). – pp.1306 – 1310
157. Орлов В.В. Механизм образования дефектов в природных модификациях кварца и их спектры ЭПР // *«Фундаментальные и прикладные научные исследования»*: Сб. трудов XXXIV международной научно-практической конференции. – Пенза, 2020. – С.27-35.
158. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Эшбеков А.А. и др. Радиационные центры в ксерогелях и стеклах, полученных неорганическим золь-гель методом. // *Физика и химия стекла*. – 1990. –Т.17. 1. – С. 130-135.

159. Яркинд А.К., Козманян А.А. Концентрационная зависимость показателя преломления ионообменных градиентных стекол на германатной основе // Физика и химия стекла. – 1982. – С.597-602
160. Pandreo, Dtburns, Aenahum, JSeuntjens, Fhattix. Fundamentals of Ionizing Radiation Dosimetry. – Weinheim, Germany. Wiley-VCH, 2017. –pp. 577-631
161. Маньшина А.А., Поволоцкий А.В., Курушкин М.В., Соколов И.А. Формирование оптических фазовых структур в объеме фосфатных стекол за счет термической диффузии, вызванной воздействием фемтосекундного лазерного излучения // Оптический журнал. – 2015. – Т.82. – №2, – С.72-81.
162. Ткаченко В.В., Кутьков В.А., Романцов В.П., Романцова И.В. Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений // Часть I. Основы дозиметрии ионизирующих излучений и радиационной безопасности. – Обнинск: ИАТЭ НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 144.
163. Егранов А.В. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 2. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом. Учебное пособие. – Иркутск: Изд-во Иркутский ун-т, 2013. – С.144 (10-26).
164. Марасанов Д.В., Семаан Р., Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В. Спектральные свойства серебряных ионообменных слоёв хлоридного фото-терморелаксационного стекла // Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» 19-23 октября 2020. – Санкт-Петербург, 2020. – С. 334-336.
165. Бочарова Т.В., Клинков В.А., Зайтдинов А. М., Сысоев Д.С., Тагильцева Н.О. Комплексное спектроскопическое исследование активированных фторалюминатных стёкол с малыми добавками фосфатов // «Стекло: наука и практика» GlasSP 2017: Сборник тезисов международной конференции. – СПб.: ООО «Издательство “ЛЕМА”», 2017. – С. 149-150.

166. J. A. Jimenez, S. Lysenko, G. Zhang, H. Liu. Optical Properties of Silver-Doped Aluminophosphate Glasses // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42(5). –P. 1856-1863. DOI:[10.1007/s10853-006-0898-6](https://doi.org/10.1007/s10853-006-0898-6)
167. Karmakar B. Fundamentals of Glass and Glass Nanocomposites // Glass Nanocomposites. Synthesis, Properties and Applications. – 2016. – P. 3-53. DOI:[10.1016/B978-0-323-39309-6.00001-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39309-6.00001-8)
168. Zhang A.Y., Suetsugu T., Kadono K. Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 44-50.
169. <https://tksiz.ru/katalog/pribory/dozimetry/id-11/>.
170. <https://www.lumex.ru/catalog/dgi-14.php> .
171. Икрамов Г.И., Вахабов М.В., Салимов Ш.К., Эшбеков А.А. Серебро в ионообменных фосфатных стеклах по данным ЭПР спектроскопии // Региональный семинар «Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах». – Самарканд, 1992. – С.42.
172. Никоноров Н.В., Сгибнев Е.М., Сидоров А.И., Евстропьев С.К. Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии, механизмы, применения // Часть 1. Серебряные, медные и таллиевые катионы. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2020. – С.25-26
173. Карапетян Г.О., Шерстюк А.И., Юдин Д.М. Исследование оптических и ЭПР спектров  $\gamma$ -облученных фосфатных стекол // Оптика и спектроскопия. – 1967. – Т. 23. – № 3. – С. 443-449.
174. Бочарова Т.В., Сысоев Д.С., Щербаков К.В., Тагильцева Н.О. Радиационные центры окраски в активированных стеклах модельной системы  $K_2O - Al_2O_3 - PbO - P_2O_5$  // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – №28. – С.14-18.
175. Бочарова Т. В., Власова А.Н., Карапетян Г.О., Масленникова О.Н., Сироткин С.А., Тагильцева Н.О. О влиянии малых добавок редкоземельных элементов на структуру фторофосфатных стекол // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 3. – С. 350-359.

176. Бочарова Т.В., Сысоев Д.С., Власова А.Н., Масленникова И.Г., Тагильцева Н.О. Радиационные явления в микронеоднородных структурах фторалюминатных стеклообразных материалов // Физика твердого тела. – 2014. – Том 56. – № 2. – С. 349-354.
177. Вильчинская Н.В., Дмитриук А.В., Игнатьев Е.Г., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т. Механизмы пост- радиационных превращений в щелочнофосфатных стеклах, активированных медью // ДАН СССР. – 1984. – Т. 274. – № 5. – С. 1117-1120
178. Бочарова Т.В., Карапетян Г.О., Шелехин Ю.Л. Парамагнитные центры в  $\gamma$ -облученных активированных фосфатных стеклах // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11. – № 2. – С. 233-237.
179. Jimenez J.A., Lysenko S., Liu H. Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – P.054313-1-054313-9.
180. Zhang A.Y., Suetsugu T., Kadono K. Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 44-50.
181. Минеев В.Г. Агрохимия. Учебник. / В.Г. Минеев, В.Г. Сычѐв, Г.П. Гамзиков. – М.: Изд-во ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова, 2017. – С. 854.
182. Пироговская Г.В. Медленнодействующие удобрения. – Минск: Академия аграрных наук Республики Беларусь, 2000. – С. 287.
183. Science of the Total Environment / K. Mikula [et al.] // Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – a review. – 2020. – Vol. 712.
184. Shaviv A. Advances in Agronomy / A. Shaviv // Advances in Controlled-Release Fertilizers. – 2001. – Vol. 71. – P. 2-51.
185. Trenkel M.E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. 2nd. – Paris: International Fertilizer Industry Association (IFA), 2010. – 163 p.

186. Iqra Ghafoor, Muhammad Habib ur Rahman, Muhammad Usama Hasnain, Rao Muhammad Ikram, Mahmood Alam Khan, Rashid Iqbal, Muhammad Iftikhar Hussain, and Ayman EL Sabagh. Effect of slow-release nitrogenous fertilizers on dry matter accumulation, grain nutritional quality, water productivity and wheat yield under an arid environment. PMC // Journal List. Sci Rep. – 2022. – Vol. 12. – id. 14783.
187. Communications in Soil Science and Plant Analysis / J. Fu [et al.] // Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used – a review. – 2018. – Vol. 49. – № 17. – P. 2219-2230.
188. Eshbekov A.A. Fosfat shishalardan sanoatda va qishloq xo'jaligida foydalanish // СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси. – 2010. – №1. 47-49 б.
189. Исаев И.Х., Амосов А.В., Хошимов Ф.Х., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т., Степанчук В.Н., Эшбеков А.А., Джураев Д.Н., Муминов М.К. Стеклообразное гранулированное удобрение пролонгированного действия на основе фосфатного стекла // А.С. №1742276. Рег.22.02.1992 г.
190. Арзикулов Э.У., Эшбеков А.А. Шишасимон материаллардан sanoatda va qishloq xo'jaligida foydalanish istiqbolлари // Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари: Республика конференцияси тезислари. 11-12 декабрь, 2009. – Самарканд, 2009. – 113-114 б.
191. Постников В.С. Оптическое материаловедение. Курс лекций. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – С.91-115
192. Rayana D.A., Elbasha Y.H., S.S. Moslem S.S. Electron spin resonance and magnetic studies of nickel ions doped  $P_2O_5$ -ZnO- $Na_2O$  glassy system // Rev. Mex. Fis. – 2020. – No.66 (5). –pp. 580–584.
193. Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Сафаров О.И., Махмаражабов М.Х. Исследование железосодержащих фторцирконатных стекол по спектрам ЭПР // Интеграции образования, науки и производства: Респ. илм.-амал. конф. Материаллари тўплами. 23-24 апрел 2020. – Қарши, 2020. – С.321-322.

194. Luka Pavić, Manuel P.F. Graca, Željko Skoko, Andrea Moguš-Milanković, Manuel A. Magnetic Properties of Iron Phosphate Glass and Glass-Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – Vol. 97. – No. 8. – pp. 2517-2524.
195. Samiya Mahjabin, Md. Mahfuzul Haque, Sobayel Khan, Vidhya Selvanathan, M.S. Jamal, M.S. Bashar, Hend I. Alkhamash Mohammad Ismail Hossain, Md. Shahiduzzaman, Nowshad Amin, Kamaruzzaman Sopian, Md. Akhtaruzzaman. Effects of oxygen concentration variation on the structural and optical properties of reactive sputtered  $WO_x$  thin film // Solar Energy. – July 2021. – Vol. 222. – pp. 202-211.
196. Эшбеков А.А., Икрамов Г.И., Вахобов М.В., Салимов Ш.К., Юдин Д.М. Кислород во фторцирконатных стеклах // В кн. Исследование физико-химических свойств конденсированных сред. – Т. 1992. – С. 34-42.
197. Prakash C., Shahid Husain, Singh R.J., Mollah S. Electron paramagnetic resonance of  $Fe^{3+}$  ions in  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $Fe_2O_3$  glasses // Journal of Alloys and Compounds. – August 2001. – Vol. 326. – No.1-2, 9. – pp. 47-49.
198. Akamatsu H., Oku S., Fujita K., Murai S., Tanaka K. Magnetic Properties of Mixed-Valence Iron Phosphate Glasses // Phys. Rev. B. –2009. – V.80 [13] 134408. – pp. 9.
199. Moguš-Milanković A., Gajović A., Šantić A., and Day D. E. Structure of Sodium Phosphate Glasses Containing  $Al_2O_3$  and/or  $Fe_2O_3$ . Part I. // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 289 [1-3]. –pp. 204-213.
200. Тряском Д.Л., Хар Т.П., Жевеев Ж.М., Кохли Ж.Т., Шиби Ж.Е. Электронный спиновый резонанс: потенциальная диагностика кислородных примесей в стеклах на основе фторида циркония // Журн. некристаллических твердых тел. – 1988. – Т. 203. – №3. – С. 300-310.
201. 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 международной научной конференции 27-28 декабря 2022. – Ташкент, 2022. –С.179-182.
202. Гришин И.А., Дианов Е.М., Киселева Н.И., Корниенко Л. С., Плотниченко В.Г., Рыбалтовский А.О., Сысоев В.К., Чернов П.В. Радиационные центры окраски в многокомпонентных стеклах на основе фторида циркония // Физ. и хим. стекла. – 1984. – Т.10. – №2. – С. 252-255.
203. Волкова Т.В., Рябочкина П.А., Борик М.А., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю., Чабушкин А.Н. Влияние дефектных комплексов с участием кислородных вакансий на физические свойства кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  и  $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$  // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017): Материалы XIV Международной конференции, Санкт-Петербург, 29 мая – 2 июня 2017 г. Т.2. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2017. – С. 85-86.
204. Бабкина А.Н., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А., Ширшнев П.С. Идентификация центров люминесценции в стеклах с ионами меди и хлора // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2013. – № 3 (85). – С. 129-132.
205. Wang Z, Balembois L, Rančić M, Billaud E, M Le Dantec, A Ferrier, P Goldner, S Bertaina, T Chanelière, D Esteve, D Vion, P Bertet, E Flurin. Single-electron spin resonance detection by microwave photon counting // Nature. – 2023. –V.619 (7969). – p. 276-281.
206. Деменков П.В., Плаксин О.А., Степанов В.А., Степанов П.А., Чернов В.М. Кинетика люминесценции кварцевых стекол при облучении протонами // Письма в ЖТФ. – 2000. –Т. 26. – Вып. 11. – С. 57–61.
207. Aboukais A., Bogomolova L.D., Deshkovskaya A.A., et all. EPR of silica and fluoride glasses implanted with titanium and zirconium // Optical Materials. – 2002. –V.19(2). –pp.295-306.

208. Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. Радиационная стойкость оптических материалов для окон эксимерных лазеров УФ и ВУФ диапазонов // Квантовая Электроника. – 2007. – №8. – С.706-710.
209. Casses R., Grickom D.L., Tran D.L. //J.N on. Cryst. Sol. – 1985. – V. 72. – №1. – P. 51-63.
210. Paweł Olczyk, Katarzyna Komosinska-Vassev, Paweł Ramos, Łukasz Mencner, Krystyna Olczyk, and Barbara Pilawa. Application of Numerical Analysis of the Shape of Electron Paramagnetic Resonance Spectra for Determination of the Number of Different Groups of Radicals in the Burn Wounds // Oxid Med Cell Longev. – 2017. doi: 10.1155/2017/4683102.
211. Таганцев Д.К. Стеклообразные материалы. Учебное пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – С. 18-40.
212. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Суворовцев Н.В., Шебанин А.П. Изучение аморфных состояний SiO<sub>2</sub> методом комбинационного рассеяния // ФТТ. – 2000. –Т. 42. –Вып. 1. – С. 62–68.
213. Огородников И.Н., Иванов В.Ю. Радиационные воздействия излучений на материалы электронной техники. Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – С. 165-225.
214. Bilan O.N., Cherenda N.G., Garbachev S.M., Kolopai E.S., Yudin D.M. Description of radiation effects by means of potential curval graphs // Radiation effects. – 1986. –V. 97. –№1-2. – P. 67- 73.
215. Muralidharaa R.S., Kesavulub C.R., Raob,n J.L., Anavekara R.V., Chakradhar R.P.S. EPR and optical absorption studies of Fe<sup>3+</sup> ions in sodium borophosphate glasses // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2010. – V. 71 – P.1651–1655.
216. Мазурина Е.К., Мазурин О.В., Климова А.В., Шашкин В.С., Петровский Г.Т. Особенности процессов сушки монолитных кремиегелей для получения стекол // Физ. и хим. стекла. – 1988. – Т. 14. –№ 1. – С. 146-149.
217. Synthesis of Monolithic Porous Carbon Aerogels Without Use of Supercritical Fluid Drying from Polymer-Crosslinked Xerogel Powders //

Daniel Greenan Faculty Advisor: Chariklia Sotiriou-Leventis Department: Chemistry. – March 30. 2021. – P. 1-16.

218. Кириллов Д.В., Липин А.Г., Самарский А.П. Сушка полимерного геля, содержащего водорастворимое вещество // Химия и химическая технология. – 2004. – Том 47. – Вып. 10. – С. 89-92.
219. Евстропьев С.К., Эшбеков А.А., Петровский Г.Т., Салимов Ш.К., Смирнов Н.В., Шашкин В.С., Юдин Д.М. Свойства стеклообразных материалов, полученных на основе кремнезоля. // Физика и химия стекла. – 1994. – Том 20. – №2. – С. 253-260.
220. Эшбеков А.А., Арзикулов Э.У. Исследование спектральных характеристик ксерогелей и стекол, модифицированных ионами  $Co^{2+}$  // Илмий ахборотнома. Аниқ ва табиий фанлар серияси. – СамДУ, 2016. – № 1 (95). – 78-81 б.
221. Хотимченко В.С., Василий Ю.В., Худобика И.В. Дегидратация гель-стекла при условиях // Стекло и керамика. – 1990. – № 9. – С. 9-10.
222. Selay Sert Çok, Fatoş Koç, Firuz Balkan, Nilay Gizli. Exploring a new preparation pathway for the synthesis of silica based xerogels as crack-free monoliths // Ceramics International. – February 2019. – Vol. 45. – Issue 2. – Part A, 1. – pp.1616-1626.
223. Хизриева И.Х., Алиев З.М., Алиева С.А., Аммаева Ш.Г. Синтез кремнезоля и изучение его физико-химических свойств // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2008. – Вып. 1. – С. 40-44.
224. Sreekanth Chakradhar R.P., Ramesh K.P., Rao J.L., Ramakrishna J. The effect of mixed alkali on EPR and optical absorption spectra in mixed alkali borate  $xNa_2O-(30-x)K_2O-70B_2O_3$  glasses doped with iron ions // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – V.351. – pp.1289–1299.
225. Бойко А.А., Подденежный Е.Н. Создание, исследование и применение новых стеклообразных и композиционных материалов на основе золь-

- гель процесса // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого: научно - практический журнал. - 2004. - № 4. - С.17-24.
226. Эшбеков А.А., Хакимов Т.М. Изучение спектральных характеристик ксерогелей и стекол, легированных ионами  $Co^{2+}$  // III международная конференция по молекулярной спектроскопии, 29-31 мая 2006. – Самаркандский госуниверситет, 2006. –109-110 б.
227. Эшбеков А.А., Касимов Н.А., Урунов И.О. Расчёт радиационных центров в стеклах // Современная техника и технология горно-металлургии-ческой отрасли и пути их развития: Материалы международной научно-технической конференции «ISTIQLOL» 29-30 сентября 2008. – Навои, 2008. – С. 327-329.
228. Эшбеков А.А., Рахимов О., Сражев С., Эшбеков А. Практическое использование радиационных эффектов в оксидных стеклах // Замоновий физиканинг долзарб муаммолари: Республика илмий-амалий конференцияси. Материаллар тўплами, 2012 йил 30 ноябр-01 декабр. – Бухоро, 2012. – 112-113 б.
229. Eshbekov A.A., Ashirov U. 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. 12-14 апреля 2016. II том. – Бухара, 2016. – С. 32-34.
230. Эшбеков А.А. Золь-гель усулида олинган кварц шишаларга терморрадиациянинг таъсирини ўрганиш // Архитектура ва қурилиш соҳаларида инновацион технологияларни қўллаш истиқболлари: халқаро илмий-техник конференция материаллари. 2016 йил 27-28 май. Книга 5. –Самарқанд, 2016. – 32-33 б.
231. Eshbekov A.A, A.M.Nasimov, Kh.Sh.Tashpulatov. Synthesis of ater soluble QDS and its immobilization in the Sol-Gel // Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред: Сб. тез. V Межд. конф. 22-24 сентября 2016. – Самарканд, 2016. – С. 67.

232. Eshbekov A.A., Tashpulatov Kh.Sh. Organically modified silicate based fluorescent gas sensors // Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред: Сб. тез. V Межд. конф. 22-24 сентября 2016. – Самарканд, 2016. – С. 69.
233. Нуритдинов, А.А.Эшбеков. “Связь стимулированных радиацией изменений оптических параметров с конфигурационными диаграммами” Научной конференции «Современные проблемы “Физики конденсированного состояния” - 2024. 29 февраль-1 март, 2024 г. Издательство “Бухоро нашр“. С. 58-60.
234. Эшбеков А.А., Исламов А. Х., Туйманов Б., Зоиров С., Sharapov X. Радиационные эффекты в оксидных стеклах полученных золь-гель синтезом // «Ядро физикаси ва ядровий технологиялар» Ўзбекистон ёш физиклари ВИ Республика анжумани 1-2 декабр, 2020 й. –С.290-294.
235. Вахабов М.В., Евстропьев С.К., Шашкин В.С., Эшбеков А.А. Стеклообразный имитатор аметиста, полученный неорганическим золь-гель синтезом. //В кн.: Исследование физико-химических свойств конденсированных сред. – Ташкент, 1992. – С. 42-48.
236. Сидоров А.И., Кирпиченко Д.А., Юрина У.В., Подсвиров О.А. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020» 19-23 октября 2020. – Санкт-Петербург, 2020. – С.328-331.
237. Garnica-Romo M.G., Gonzalez-Hernandez J., Hernandez-Landaverde M.A., Vorobiev Y.V., Ruiz F., Martinez J.R. Structure of heat-treated sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses containing silver // Journal of Materials Research. – 2001. –Vol. 16.– Iss. 7. – P. 2007- 2012.
238. <https://andraus.ru/tovary-iz-kvartsevogo-stekla-oblast-primeneniya-vozmozhnosti-i-svoystva/>

239. Малкова А.О. Экспериментальные исследования по определению подлинности аметиста // Молодой ученый. — 2021. — № 2 (344). — С. 45-46. — URL: <https://moluch.ru/archive/344/77448/>
240. Эшбеков А.А., Туйманов Б., Шарипов Ш. Формирование волноводных слоев на основе силикатного стекла // Тенденции развития физики конденсированных сред: Материалы Международной конференции. 25 Мая 2021. Часть 2. – Фергана, 2021. – С.22-25.
241. И.Нуритдинов, А.А.Эшбеков. “Серебро в ионообменных силикофосфатных стеклах” Научной конференции «современные проблемы Физики конденсированного состояния» - 2024. 29 февраль-1 март, 2024. Издательство “Бухоро нашр“, 2024 – С. 60-63.
242. Эшбеков А.А., Рахимов О., Жўраев Б. Золь-гель усулида шишасимон материаллар олиш // Архитектура ва курилиш соҳаларида инновацион технологияларни қўллаш истиқболлари: халқаро илмий-техник конференция материаллари. 2016 йил 27-28 май. Книга 1. – Самарқанд, 2016. – 73-74 б.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

F- центр – анионная вакансия, захватившая электрон,

h – Постоянная Планка,

m \* – эффективная масса электрона,

ДП – дополнительного поглощения,

ДССА (drying control chemical additives) – химические добавки для контроля высыхания,

ДФПГ – дифенил-пикрил-гидразил,

E – (эВ) - энергия,

e – электрон,

НАК – Немостиковый атом кислорода,

НИО – низкотемпературный ионный обмен,

НК – нанокристалл,

НЧ - наночастица,

ОСОИ – осуществлению стратегической оборонной инициативы США,

ПМ – переходных металлов,

ПП – показатель преломления,

РОУ – радиационной оптической устойчивости,

РПЦ – радиационный парамагнитный центр,

ТМ – магнитная пол

ТО – термообработки,

ТЭОС – **Тетраэтоксисилан** (*тетраэтилсиликат, этилсиликат, тетраэтилортосиликат*) — простой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта с формулой  $(C_2H_5O)_4Si$ . Представляет собой летучую прозрачную бесцветную жидкость с характерным пряно-сладковатым, несколько схожим со спиртовым, запахом,

УФ – ультрафиолетовая облучения,

ФЛ – фотолюминесценция,

ФЦС – фтороцирконатные стекла,

Э – эрстед,

кГс - килогаусс,

МГс - мегагаусс,

МА/м - мегаампер на метр,

кЭ - килоэрстед.

ЭВМ – электрон вычислительная машина,

ЭПП – эффективный показатель преломления,

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс.

ЭПР – (метод) электронного парамагнитного резонанса

К – эффективный коэффициент оптического поглощения,

n – показатель преломления,

N – эффективный показатель преломления, количество частиц, концентрация свободных электронов,

$T_g$  – температура стеклования стекла

$T_{пл}$  – температура плавления вещества

$\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость,



$\lambda$  – длина волны,

$\lambda_{\text{возб}}$  – длина волны возбуждения люминесценции,

$\lambda_{\text{люм}}$  – длина волны люминесценции,

ОСЧ – Особо чистые,

КИ – Кварцевое стекло - твердый оптический материал с высокой термической стойкостью и низким коэффициентом линейного термического расширения,

ГОИ – Государственный оптический институт.

Тл - тесла,

ИК – инфракрасной область,

КП – крупнопористые,

СТС - сверхтонкая структура спектров ЭПР появляется при взаимодействии магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер атомов, входящих в состав парамагнитных частиц. Это явление называется сверхтонким взаимодействием (СТВ).

РЦ – радиационный центр,

НСУ - нерегулярного структурного узла.

ППР - поверхностно-плазменной резонанс