

**ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ ва ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 16.07.2013.ҒМ.11.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

АБДУРАХМАНОВ ГУЛМУРЗА

**МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИ БИЛАН ЛЕГИРЛАНГАН ИШҚОРСИЗ
ҚЎРҒОШИН-СИЛИКАТ ШИШАЛАР СТРУКТУРАСИ ВА
ТРАНСПОРТ ХОССАЛАРИНИНГ ЎЗИГА ХОС ЖИҲАТЛАРИ**

**01.04.07- Конденсатланган ҳолат физикаси
(физика-математика фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2014

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Абдурахманов Гулмурза

Металл оксидлари билан легирланган ишқорсиз

қўрғошин-силикат шишалар структураси ва транспорт

хоссаларининг ўзига хос жиҳатлари..... 3

Абдурахманов Гулмурза

Особенности структуры и транспортных свойств

бесщелочных свинцово-силикатных стекол,

легированных оксидами металлов..... 31

Abdurakhmanov Gulmurza

Peculiarities of the structure and transport

properties of alkaline-free lead-silicate glasses

doped by metal oxides..... 60

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 84

**ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ ва ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 16.07.2013.ҒМ.11.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЯДРО ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

АБДУРАХМАНОВ ГУЛМУРЗА

**МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИ БИЛАН ЛЕГИРЛАНГАН ИШҚОРСИЗ
ҚЎРҒОШИН-СИЛИКАТ ШИШАЛАР СТРУКТУРАСИ ВА
ТРАНСПОРТ ХОССАЛАРИНИНГ ЎЗИГА ХОС ЖИҲАТЛАРИ**

**01.04.07- Конденсатланган ҳолат физикаси
(физика-математика фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2014

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.09.2014/B2014.5.FM154 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Энергетика ва автоматика институтида бажарилган.

Докторлик диссертациясининг тўлиқ матни Ядро физикаси институти ва Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 16.07.2013.FM.11.01 рақамли фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш веб-саҳифасида www.inp.uz манзилига жойлаштирилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифада www.inp.uz манзилига ва «ZIYONET» Ахборот-таълим порталида www.ziyonet.uz манзилига жойлаштирилган.

**Расмий
оппонентлар:**

Муминов Рамизулла Абдуллаевич
физика-математика фанлари доктори, профессор,
академик

Власов Сергей Игоревич
физика-математика фанлари доктори, профессор

Ибрагимова Эльвира Меметовна
физика-математика фанлари доктори

**Етакчи
ташкилот:**

Тошкент давлат техника университети

Диссертация химояси Ядро физикаси институти ва Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 16.07.2013.FM.11.01 рақамли илмий кенгашнинг 29 декабр 2014 й. соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100214, Тошкент ш., Улуғбек қўрғони, ЯФИ; тел. (99871) 150-30-70; факс (99871) 150-30-80; e-mail: info@inp.uz).

Докторлик диссертацияси билан Ядро физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (01-14 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100214, Тошкент ш., Улуғбек қўрғони, ЯФИ; тел. (99871) 289-31-18.

Диссертация автореферати 2014 йил 28 ноябрда тарқатилди
(2014 йил 28 ноябрдаги 1 рақамли реестр баённомаси).

У. С. Салихбаев
Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси ф.-м.ф.д., профессор

Р. Ярмухамедов
Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш илмий котиби ф.-м.ф.д., профессор

И. Хидиров
Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси
ф.-м.ф.д., профессор

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АННОТАЦИЯСИ

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Силикат шиша одамлар қадимдан ишлатиб келаётган энг қизиқарли материаллардан биридир. Шиша фан, техника ва кундалик ҳаётда кенг қўламда ишлатилишига қарамасдан, унинг физикасида бир қатор фундаментал муаммолар мавжуд. Масалан, модданинг тузилиши (структураси, яъни атомларнинг фазода ўзаро жойлашуви) унинг физикавий хоссаларига кучли таъсир кўрсатиши фанда яхши маълум. Аммо кўпгина моделлар таклиф қилинганига қарамасдан, шишанинг тузилиши деярли бир аср давомида дунё олимлари ўртасида қизгин баҳсларга сабаб бўлиб келмоқда, чунки кристалл моддаларнинг тузилишини ўрганишда қўлланиладиган асосий экспериментал усуллар (рентген нурлари, электронлар ва нейтронларнинг дифракцияси) шиша таркибининг мураккаблиги ва унинг тузилишида узоқ масофали тартиб йўқлиги учун етарли самара бермайди. Энергетик зоналар модели ва у билан боғлиқ тасаввурларни (заряд ташувчиларнинг эффектив массаси, ҳаракатланувчанлиги) шишага қай даражада қўллаш мумкинлиги ҳам ҳар бир муайян вазиятда асослашни талаб қилади.

Кейинги йилларда турли электрон асбобларда кенг қўлланилаётган қалин пардали резисторларнинг асоси бўлган, оралиқ металллар оксидлари (хусусан, RuO_2) билан легирланган силикат шишанинг электр хоссаларини ўрганиш қўшимча физикавий муаммолар борлигини кўрсатди. Масалан, маълум бўлдики, солиштирма қаршилигининг температура бўйлаб ўзгариши $\rho(T)$ паст температураларда ($T < 50\text{K}$) на кристалл яримўтказгичларникига (активация қонуни $\ln \rho \sim T^{-1}$) ва на аморф моддаларникига (Мотт қонуни $\ln \rho \sim T^{0,25}$) ўхшайди. $\rho(T)$ нинг оралиқ температураларда кузатиладиган минимуми мавжуд физикавий тасаввурларга мос келмайди, ундан кейин эса шишанинг таққиланган зонаси кенглиги 3 эВ дан ортиқроқ диэлектрик, – деб қарайдиган тасаввурга зид металлсимон ($\rho \sim T$ ёки $\rho \sim T^2$) ўтказувчанлик пайдо бўлади.

Турли материаллар ва структуралардаги термоэлектрик ҳодисалар фундаментал физик жараёнлар нуқтаи назаридан ҳам, амалий нуқтаи назардан ҳам (қайта тикланувчи манбалардан электр энергияси олиш, энергетик чиқиндилардан фойдаланиш, совутиш ва иситиш тизими учун термоэлектрик ўзгартгичлардан фойдаланиш) эътиборга лойиқдир. Термоэлектрик ҳодисалар электронлар энергетик ҳолатларининг зичлиги, яширин структура (фаза) ўтишлари, электрон тизимининг ҳолати, электронлар ва фононларнинг ўзаро таъсири ҳақида маълумот бериши мумкин. Амалиёт учун эса материалларнинг электр ўтказувчанлиги σ , иссиқлик ўтказувчанлиги κ ва термоэюк коэффициенти (Зеебек коэффициенти) S билан боғланган термоэлектрик сифатлилиги $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ муҳим аҳамиятга эга. Бунда T – термоэлектрик ўзгартгичнинг ишлаш температураси. Термоэлектрик ўзгартгичлар кенг қўлланилиши учун 500-1000 K температура оралиғида $ZT > 2$ талаб қилинади.

Аммо ҳозиргача легирланган силикат шишанинг термоэлектрик хоссалари деярли ўрганилмаган, ваҳоланки унинг паст иссиқлик ўтказувчанлиги ($\kappa \approx 0,5-1 \text{ Вт/(м К)}$) ва юқори электр ўтказувчанлиги ($\sigma \approx 400-4000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) юқори ZT ни таъминлаши мумкин.

Шу сабабли экспериментал ва назарий усулларни бирлаштириб, тадқиқот чегараларини кенгайтириб, легирланган силикат шишаларда электр ўтказувчанлик ва термоэюк ҳосил бўлишининг физикавий механизмларини, бу ҳодисалар шиша таркиби ва структурасининг ўзига хос жиҳатлари билан қандай боғланганлигини аниқлаш конденсатланган ҳолат физикаси ҳамда кенг тарқалган хавфсиз хомашёдан арзон, самарадорлиги юқори термоэлектрик материаллар яратиш учун зарурлиги диссертация мавзунининг долзарблигини белгилайди.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда энергетик хавфсизликни таъминлаш, муқобил энергия манбаларидан фойдаланиш учун ҳуқуқий асос яратилиб, бу соҳада қатор режалар амалга оширилди. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2013 йил 1 мартдаги “Муқобил энергия манбаларини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида” ПФ-4512-сон фармони, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2013 йил 1 мартдаги “Халқаро Қуёш энергияси институтини ташкил қилиш тўғрисида”ги ПҚ-1929-сон Қарори, Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2013 йил 25 сентябрдаги “Халқаро Қуёш энергияси институтининг фаолиятини ташкил қилиш чора-тадбирлари тўғрисида” 265-сон Қарори, “Навоий” эркин иқтисодий ҳудудида янги технологиялар асосида 100 МВт қувватга эга фотоэлектрик панеллар ишлаб чиқарувчи қўшма корхона ташкил қилиш ҳақидаги “Ўзбекэнергия” ва Suntech Power (XXP) компаниялари ўртасидаги битим шулар жумласидандир.

Ушбу тадқиқот иши янги термоэлектрик материаллар яратиш орқали “Қайта тикланувчан энергия бўйича Ўзбекистон Республикасининг миллий концепцияси”ни (Ўзбекистон Республикаси Олий мажлиси Сенати 2008 йил октябрида маъқуллаган) амалга оширишга йўналтирилган. Мамлакатимизда қайта тикланувчан энергия манбалари ва энергетик чиқиндилардан фойдаланиш қурилмаларининг самарадорлигини ошириш ва нархини пасайтириш учун янги термоэлектрик материаллар яратиш устида амалга оширилаётган тадқиқотларни янада чуқурлаштириш диссертация мавзуси заруриятини изохловчи муҳим омил ҳисобланади.

Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги. Диссертация фан ва технологиялар ривожланишининг қуйидаги устувор йўналишларига мос равишда бажарилган: 2.Энергетика, энергия ва ресурс тежамкорлиги; 3.Қайта тикланувчан энергия манбаларидан фойдаланишни ривожлантириш.

Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи. Легирланган силикат шишанинг электр ўтказувчанлиги ва у билан боғлиқ хоссалари (тензосезгирлиги, кимёвий моддаларга сезгирлиги), бу хоссаларга температуранинг ва магнит майдонининг таъсири АҚШ, Япония, Германия, Швейцария, Италия, Буюк Британия, Россия, Хитой, Жанубий Корея,

Украина, Польша ва бошқа мамлакатлар олимлари томонидан ўрганилиб, маълум ютуқларга эришилди.

Легирланган силикат шишадан резисторлар ва резистив схемаларни дунёнинг катор компаниялари оммавий тарзда ишлаб чиқаради, бу маҳсулотлар учун пасталарни эса DuPont, Heraeus-Cermalloy Inc, ESL, RCA Corporation, ОАЖ “НИИЭМП” (Пенза, Россия), МЧЖ “Элма-Пасты” (Зеленоград, Россия) каби ўнлаб компаниялар тайёрлайди.

“Physical Review B”, “Journal of Applied Physics”, “Thin Solid Films”, “Physica B”, “Physica Status Solidi (b)”, “Journal of Physics D: Applied Physics”, “Advances in Physics Theories and Applications”, “Журнал технической физики”, “Письма в Журнал технической физики” ва бошқа шу каби нуфузли халқаро илмий журналларда чиққан мақолалар таҳлили шуни кўрсатдики, таклиф қилинган турли моделлар ва механизмлар легирланган силикат шишанинг тажрибада кузатилаётган хоссаларини, хусусан, қаршилиги ва термозюк коэффициентининг температура бўйлаб ўзгаришини, шиша таркиби ҳамда тайёрлаш жараёнининг бу хоссаларга таъсирини изчил, қониқарли даражада тушунтириб бера олмайди.

Легирланган шишанинг тузилиши фақат микромасштабда (яъни хос ўлчамлар 1 мкм атрофида) кўрилган ва асосий эътибор лигатура заррачаларининг қолдиқларига қаратилган. Легирланган силикат шишанинг термоэлектрик хоссалари деярли ўрганилмаган. Бу вазиятнинг асосий сабаби шишанинг таркиби ва тузилишини, ундаги электрон жараёнларни, шу жумладан, легирлаш туфайли келиб чиқадиган жараёнларни ҳисобга олмаслик эканлиги аниқланди. Таҳлил қилинган илмий мақолаларда легирланган шишанинг электр ўтказувчанлиги ва термозюк ҳосил бўлиши жараёнини янада чуқурроқ тадқиқ қилиш ва бу хоссаларнинг физикавий механизмларини аниқлашнинг долзарблиги ва эҳтиёжи таъкидланади.

Бундан ташқари, турли таркибли оксид материалларнинг термоэлектрик хоссалари кейинги йилларда жаҳон олимларида катта қизиқиш уйғотмоқда, чунки бу материаллар кенг тарқалган, атроф-муҳит учун зарарсиз ва арзон бўлиб, қайта тикланувчан манбалардан электр энергияси олиш ва энергетик чиқиндилардан фойдаланишда ишлатиладиган термоэлектрик ўзгарткичлар учун қулай. Бу эса, ўз навбатида, энергетик танқисликка барҳам бериш ва атроф-муҳит муҳофазасида муҳим аҳамият касб этади.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Жаҳон олимлари томонидан легирланган силикат шишанинг электр ўтказувчанлиги хоссаларини ўрганиш бўйича кўп тадқиқотлар амалга оширилганига қарамасдан, бу соҳадаги бир катор фундаментал муаммолар ўз ечимини топмасдан қолган. Яъни:

электр ўтказувчанлиги ва термозюк коэффициентининг шиша таркиби ва лигатура тури, легирлаш шароити билан қандай боғлангани номаълум;

700 Кдан юқори температураларда солиштирма қаршилигининг деярли 10 мартагача ва термозюк коэффициентининг 100 мартагача кескин ошиши (шиша таркибига қараб) ўрганилмаган;

$\rho(T)$ нинг минимуми ва ундан кейинги металлсимон қисм ($\rho \sim T$ ёки $\rho \sim T^2$) легирланган шиша электр ўтказувчанлиги механизмларининг ҳеч бирига мос келмайди.

Легирланган шишада $\rho(T)$ ни тушунтириш учун бир қатор механизмлар (эффектив муҳит, сизиб ўтиш, сакраш, туннел-тўсиқ, аморф яримўтказгич, уларнинг комбинациялари) таклиф қилинган. Бу моделлар бир-биридан сезиларли фарқланувчи физик ҳодисаларга асосланган, бироқ уларнинг тажриба билан қаноатланарли мослигига эришилмаган; легирланган силикат шишанинг термоэлектрик хоссалари ҳам етарли даражада тадқиқ этилмаган, фақат $190\text{ K} < T < 450\text{ K}$ температура оралиғида термоэдс коэффициентини ўлчашга бағишланган бир мақола маълум бўлиб, у ҳам унинг термоэлектрик материал сифатидаги амалий имкониятларига баҳо бера олмайди.

Олинган тажриба натижалари тарқоқ (қиймати бир неча даражагача ўзгаради) ва ҳатто ўзаро зиддиятлидир. Бу эса легирланган силикат шиша асосида термоэлектрик материаллар яратиш мақсадида унинг электр ўтказувчанлигининг ва термоэюк ҳосил бўлишининг физикавий механизмларини аниқлаш учун чуқур илмий тадқиқотлар ўтказишни талаб этади. Бунинг устига шишанинг тузилиши ҳақидаги назарий тасаввурларни тасдиқлаш ёки рад қилиш учун биронта етарлича асосланган экспериментал усул таклиф қилинмаганлиги шишасимон ҳолатни ўрганиш имкониятларини чеклаб қўймоқда.

Диссертация тадқиқотининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Фундаментал тадқиқотларни қўллаб-қувватлаш фондининг 55-08-рақамли “Темир ва марганец оксидлари билан легирланган силикат шишада термоэлектрик ҳодисаларнинг қонуниятларини ўрганиш” (2008–2009 йй.), 27-10-рақамли “Легирланган силикат шишада темир ва марганейц ионларининг зарядланган ҳолатига баъзи оксидларнинг таъсирини ўрганиш” (2010–2011), 14-12-рақамли “Термоэлектрик ўзгартгичлар учун мўлжалланган легирланган силикат шишада ҳолатлар зичлигига баъзи элементларнинг таъсирини ўрганиш” (2012–2013) грант лойиҳаларида ўз аксини топган.

Тадқиқотнинг мақсади $3d$ - ва $4d$ -металлларнинг оксидлари билан легирланган силикат шишанинг электр ўтказувчанлиги ва термоэюк коэффициентини белгилайдиган физикавий механизмларни, бу хусусиятларнинг шиша ҳамда лигатура таркиби, синтез шароити билан қандай боғланганини аниқлашдан иборат бўлиб, бу, ўз навбатида, самарали ва арзон термоэлектрик материаллар синтезининг илмий асосларини яратишга қаратилган.

Мақсадга эришиш учун қуйидаги **тадқиқот вазифалари** қўйилган:

лигатуранинг (RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ и PbRuO_3) шишага диффузияси легирланган шиша ўтказувчанлигига қандай таъсир кўрсатишини ўрганиш;

легиранган шишада заряд ташилишининг параметрларини (эркин заряд ташувчиларнинг концентрацияси, ҳаракатланувчанлиги ва эффектив

массаси) ва унда энергетик зоналар моделининг қўлланиш имкониятларини аниқлаш;

легирланган силикат шиша электр ўтказувчанлиги ва термоэюксига таъсир қилиши мумкин бўлган асосий физик жараёнлар (лигатура атомларининг диффузияси, киришма зоначасининг динамикаси, нанокристаллар ҳосил қилган потенциал чуқурларда заряд ташувчиларнинг локаллашуви) ни моделлаштириш;

легирланган силикат шишанинг ўтказувчанлиги ва термоэлектрик хоссалари шишанинг таркиби ва тузилиши, легирлаш давомийлиги ва температураси билан қандай боғланганини ўрганиш;

легирланган силикат шишанинг термоэлектрик хоссаларини (термоэюк коэффиценти, электр ўтказувчанлиги, иссиқлик ўтказувчанлиги) ва ундан ясалган термоэлектрик ўзгартгичнинг самарадорлигини баҳолаш.

Тадқиқот объекти сифатида металл оксидлари (асосан RuO_2) билан турли режимларда легирланган $2\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$ таркибли қўргошин-силикат шиша танланган.

Тадқиқот предмети – легирланган силикат шишанинг электр ўтказувчанлиги, иссиқлик ўтказувчанлиги ва термоэлектрик самарадорлигини унинг таркиби ва тузилиш хусусиятлари ҳамда легирлаш шароити ва даражаси билан боғловчи қонуниятлардан иборат.

Тадқиқот усуллари. Легирланган силикат шишанинг электр ўтказувчанлиги ва термоэюкси кенг температуралар оралиғида (77–1223 K) ўлчанди, оптик ва инфрақизил (ИҚ) спектрлардан, дифференциал термо – (ДТА) ва термогравиметрик (ТГА), электрон микрозонд анализларидан фойдаланилди, шиша ва лигатуранинг тузилиши рентген нурлари дифракцияси ва EXAFS усуллари билан легирлангунга қадар ва ундан кейин ўрганилди, лигатура атомларининг шишага диффузияси ҳамда температура ўзгариши жараёнида киришма зоначасининг ҳаракати моделлаштирилди.

Диссертация тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

силикат шишаларда янги физикавий ҳодиса – солиштирма қаршилик ва термоэюк коэффицентининг $T > 1000 \text{ K}$ да кескин (шиша таркибига қараб мос равишда 10 ва 100 мартагача) ошиши – аниқланган;

силикат шиша таркибида ўлчами 1-2 нм бўлган нанокристаллар мавжудлиги ва уларда юқори температурада структура ўтишлари юз бериши тажрибада исботланган;

легирланган шишада заряд сизиб ўтиш сатҳлари (йўллари) шаклланишининг диффузиявий механизми таклиф қилинган ва тажрибада исботланган;

легирланган шишада сизиб ўтиш бўсағасининг пасайиши ёки умуман кўринмай қолиши диффузия ва сизиб ўтиш қонуниятларининг биргаликдаги фаолияти натижаси эканлиги кўрсатилган;

шиша таркиби ва лигатура тури, легирлаш температураси ва давомийлигининг сизиб ўтиш бўсағаси ва ўтказувчанлик қийматига таъсири лигатура заррачалари атрофида диффузия зонаси ҳосил бўлишининг ва бу

зонада шишанинг ўз ўтказувчанлиги $\sigma \approx 10^{-16} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ дан 40-400 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ гача ошиши оқибати эканлиги асосланган;

легирланган шиша электр ўтказувчанлигининг механизми таклиф қилинган ва тажрибада исботланган, бунда ўтказувчанликнинг 0,015–1123 К оралиғида температура бўйлаб ўзгариши киришма зоначаси билан нанокристалларнинг биргаликдаги фаолияти натижаси эканлиги ҳамда бу жараёнда электронлар ва фононлар ўзаро таъсирининг аҳамияти аниқланган;

легирланган шишада $T \approx 77\text{-}700 \text{ К}$ оралиғида солиштира қаршилик минимуми пайдо бўлиши киришма зонасининг шиша валент зонаси билан қўшилиб кетиши, ундан кейин пайдо бўладиган “металл” ҳолати ($\rho \sim T$ ёки $\rho \sim T^2$) эса электронларнинг фононларда ёки ўзаро сочилиши оқибати эканлиги асосланган;

электр ўтказувчанлиги 40-400 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, иссиқлик ўтказувчанлиги 0,5-1 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ва 800-1000 К оралиғида термоэюк коэффиценти $S = 1,1 \text{ мВ/К}$ бўлганлиги легирланган силикат шишанинг термоэлектрик самарадорлиги юқорилигига олиб келиши кўрсатилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари кенг тарқалган ва хавфсиз хомашёдан тайёрланадиган легирланган силикат шиша асосида қуёш энергетикаси ва энергетик чиқиндилардан фойдаланишга керакли термоэлектрик ўзгартгичлар учун истиқболли, арзон ва самарали термоэлектрик материаллар яратиш мумкинлигидан иборат.

Олинган натижаларнинг ишончилиги тажриба шароитлари батафсил таҳлил қилинган, замонавий тадқиқот усуллари ва юқори аниқликдаги ўлчов асбоблари танланган, тажриба натижалари синчковлик билан қайта ишланган; хулосалар атомларнинг қаттиқ жисмларда диффузиясига, энергетик зоналар моделларига, заряд ташувчилар локаллашуви ва кристалларда структура ўтишларига бағишланган назарий ишларнинг асосий ҳолатларига мос келиши, конденсатланган ҳолат физикасидаги ва термоэлектрик ҳодисалар ҳақидаги мавжуд тушунчаларга зид эмаслиги билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг назарий ва амалий аҳамияти. Шиша тузилиши тўғрисидаги тасаввурларнинг (1-2 нм ўлчамли нанокристалларнинг мавжудлиги) тажрибада тасдиқланиши ва тадқиқот натижасида яратилган физикавий механизмлар (сизиб ўтиш сатҳларининг диффузия оқибатида пайдо бўлиши, электр ўтказувчанлик) легирланган шишада юз бераётган электрон жараёнлар ва турли технологик омилларнинг ушбу жараёнларга таъсири ҳақидаги тушунчаларимизни бойитади, легирланган силикат шишанинг хоссаларини ўрганиш борасидаги илмий тадқиқотларни янада чуқурлаштириш имконини беради. Иккинчи томондан, бу натижалар легирланган шишанинг паст иссиқлик ўтказувчанлигини сақлаган ҳолда электр ўтказувчанлиги ва термоэюк коэффицентини ошириш йўллари ёритганлиги билан самарали термоэлектрик материаллар яратишда муҳимдир.

Ушбу тадқиқотлар натижасида легирланган силикат шиша асосида яратилган ва яратиладиган янги термоэлектрик материаллар кенг тарқалган,

арзон ва зарарсиз хомашёдан тайёрланиб, Республикамизнинг энергетик эҳтиёжларини қондиришга кенг йўл очиб бериши диссертациянинг амалий аҳамиятини кўрсатади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Легирланган силикат шишанинг транспорт хоссаларини ўрганиш натижалари Давлат илмий-техника дастурлари доирасида А-10.17 “Ясси-параллел структураларда сигналларни ўзгартириш усуллари тадқиқ қилиш ва яратиш. Функционал электроника асосларини яратиш ва шу асосда ўлчаш ҳамда функционал ўзгартириш қурилмаларини тайёрлаш” (2003-2005), А-13.185 “Ўлчанаётган занжирдан гальваник изоляция қилинган интеллектуал датчиклар яратиш” (2006-2008) бажарилган лойиҳаларида фойдаланилди.

Ишнинг апробацияси. Тадқиқотнинг асосий натижалари 16 та илмий-амалий анжуманлар, шундан 7 та Халқаро, хусусан, MRS Fall Meeting (Pittsburg, 1994; Boston, 1995), I Халқаро Анжумани «Янги материаллар ва асбоблар» (Тошкент, 1994), 7-ISAM (Islamabad, 2001), FAEM-2004 (Lahore, 2004), FAEM-2006 (Lahore, 2006), E-MRS Spring and Bilateral Meeting (Nice, France, 2011) ҳамда 9 та Республика UzPEC-3 (Tashkent, 2002), «Инновация-2009» (Тошкент, 2009), «Инновация-2010» (Тошкент, 2010), «Физиканинг фундаментал ва амалий муаммолари» (Тошкент, 2003; 2006; 2010), «Ўзбекистонда физика» (Тошкент, 2005) илмий анжуманларида ва Республика инновацион ғоя, технология ва лойиҳалар Ярмаркаларида (Тошкент, 2011-2012) апробациядан ўтказилган.

Натижаларнинг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 43 та илмий иш, шундан 19 та илмий мақола илмий журналларда, 9 та илмий мақола халқаро журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, 18 та илова ва 185 саҳифа асосий матн, 89 та расм ва 20 та жадваллардан иборат.

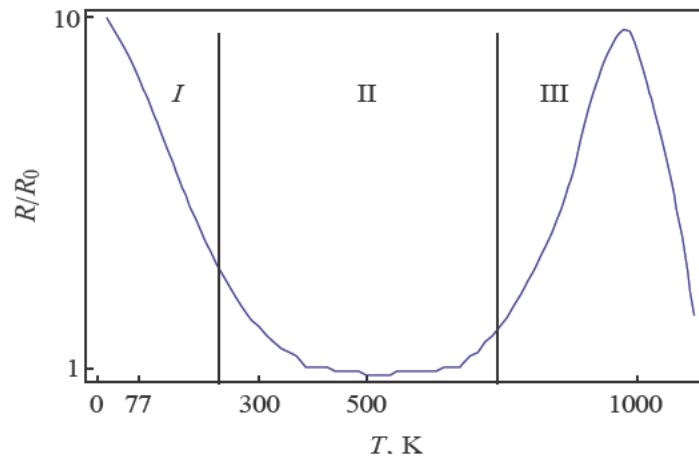
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида тадқиқот мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари таърифланган, тадқиқот объекти, предмети ва усуллари аниқланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологиялар ривожининг устивор йўналишларига мослиги, илмий янгилиги ва амалий натижалари кўрсатилган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, улардан амалда фойдаланилгани, чоп этилгани ва апробацияси ҳақида маълумотлар ҳамда диссертациянинг тузилиши қисқача баён этилган.

Диссертациянинг **биринчи бобида** легирланган силикат шишанинг транспорт хоссалари тадқиқотининг замонавий ҳолати ва унинг қўлланиш соҳалари таҳлил (анализ) қилинади.

Легирланган силикат шишанинг асосий ўзига хос жиҳати қаршилигининг температура бўйича ўзгариши (1-расм) бўлиб, уни шартли равишда уч қисмга ажратиш мумкин: I – паст температуралар (0,015-100 K),

II – одатдаги температуралар (100-600 K) ва III – юқори температуралар (600-1200 K). I қисмда легирланган шиша гўё диэлектрикдай, ўрта температураларда (II қисм) металлга ўхшайди, III қисмда эса сегнетоэлектрикларга ўхшаб структура ўзгаришларига мубталодир. Структура ўзгаришлари тугагач у одатдаги яримўтказгичларга ўхшаб қолади ва тақиқланган зонасининг кенглиги шишанинг ва лигатуранинг таркибига, легирлаш шароитига боғлиқ бўлади. Бу қисмда термоэюк коэффициенти S нинг юқори қийматлари (1,1 мВ/К гача) кузатилади.



1-расм. Легирланган силикат шиша қаршилигининг температура бўйича ўзгариши (схематик тарзда)

Легирланган шишада $R(T)$ нинг илмий адабиётлардан маълум бўлган тадқиқотлари $T \leq 573$ K да (I ва II қисмлар) ўтказилган.

Учинчи қисм фақат ушбу диссертация муаллифи томонидан ўрганилди. Адабиётларни ўрганиш натижасида маълум бўлдики, I қисмда кўпинча

$$R(T) = A \exp(BT^\zeta), \quad (1)$$

$0,4 \leq \zeta \leq 0,8$. Бунда ζ , A ва B - шишанинг ва лигатуранинг таркибига ҳамда легирлаш даражаси ва технология режимига боғлиқ бўлган ўзгармас сонлар.

Иккинчи қисмда кўпинча “жумбоксимон” минимум кузатилади.

Легирланган силикат шиша транспорт хоссаларини ўрганиш бўйича эълон қилинган натижаларнинг асосий камчилиги шишанинг лигатура заррачалари билан бир қаторда заряд ташиш жараёнида тенг ҳуқуқли қатнашчи эканлигини инкор қилишдир. Лигатура заррачалари шишанинг ичида бир-биридан 1-2 мкм оралиқда (легирлаш даражасига кўра) деярли текис тақсимланган. Бунда шишага фақат шу заррачаларни механик тарзда ушлаб турувчи, изоляция қилувчи пассив матрица роли ажратилган. Лигатура заррачалари эса гўё бир-бирига тегиб, ташқи контактлардан биридан иккинчисигача узлуксиз ўтказувчан занжир ҳосил қилади (чексиз кластер) ва электр токи шу занжир орқали ўтади (сизиб ўтиш назарияси). Лекин тажрибада сизиб ўтиш бўсағаси назарий бўсағадан (16 ҳажм %) анча

пастда (1-10 хажм % ёки ундан ҳам пастроқ) кузатилади, баъзан умуман пайдо бўлмайди.

Оқибатда легирланган силикат шишадаги транспорт жараёнининг физик модели билан тажриба натижалари орасида номуносивблик пайдо бўлади. Хусусан, шу нарса аниқландики, умумлаштирилган

$$\sigma(T) = AT^n \exp[-(T_0/T)^m] \quad (2)$$

кўринишдаги Мотт қонуни айнан бир экспериментнинг ўзгармаган натижалари билан m нинг 0,2 дан 0,55 гача бўлган ҳар қандай қийматида, агар n нинг қийматини -7,5 дан 2,75 гача оралиқда шунга яраша танланса, яхши мос келиши мумкин экан, бунда:

- σ – легирланган силикат шиша намунасининг ўтказувчанлиги;
- T – ўдчаш температураси;
- T_0 – қандайдир ўзгармас хос температура.

Шуниси ҳам борки, баҳолаш натижаларига кўра $T_0 \sim 10^6$ - 10^8 К ни ташкил қилади ва бундай температуранинг физик маъноси қоронғу. Бундан ташқари, сакраб ўтиш ўтказувчанлигининг (2) формула бўйича $m = 1/4$ учун баҳоланган баъзи параметрлари амалдаги (реал) қийматлардан анча узоқ бўлиб чиқди. Масалан, солиштира қаршилиги $\rho = 1,5$ кОм·см бўлган легирланган силикат шишада электронларнинг локаллашув радиуси a_0 (2) бўйича 2 мкм бўлиб чиқди, ҳолбуки лигатура заррачалари орасидаги ўртача масофа 1,5 мкм. Шунга кўра, электронлар қандай локаллашган – ноаниқ. Яна шуни айтиб ўтиш лозимки, бу моделда бўсағасимон кўринишдаги ўтказувчанлик қийматларининг легирлаш даражасига қандай боғланганлигини аниқлашнинг иложи йўқ.

Легирланган силикат шишанинг термоэлектрик хоссалари ҳақида фақат ишораси мусбат бўлиб, оралиқ температураларда (100-400 К) қиймати металларникига яқинлиги (10-20 мкВ/К) тўғрисидаги маълумот келтирилган.

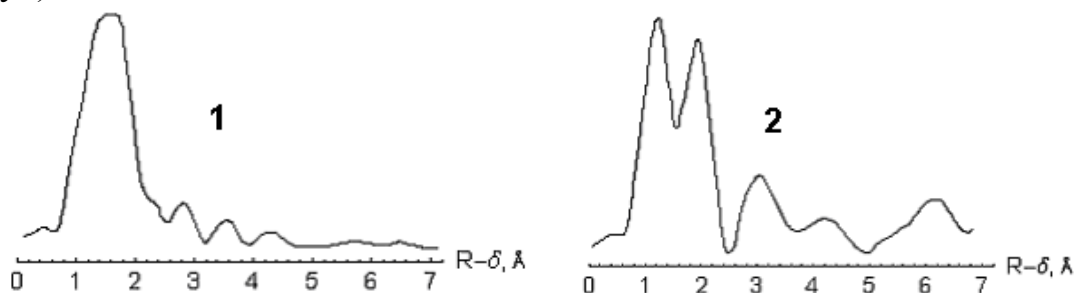
Диссертациянинг **иккинчи бобида** шиша тузилиши ҳақидаги асосий тасаввурлар ва легирланган силикат шиша олишда ишлатиладиган қўрғошин-силикат шиша тузилишининг ўзгаришларини диссертант томонидан ўрганиш натижалари келтирилган. Шиша тузилишининг ўзгаришларини ўрганишда рентген нурлари дифракцияси, инфрақизил (ИК-) спектроскопия, EXAFS, ДТА ва ТГА усулларида фойдаланилган.

Шиша пишириш жараёнининг термограммаси кўрсатдики, асосий топокимёвий (яъни шишанинг тузилишини белгиловчи кимёвий) реакциялар 1000-1100 К гача тугалланади ва ундан кейин шишанинг таркибини текисловчи диффузия жараёнигина давом этади.

Рентген дифракцияси натижаларига кўра ўрганилган шишалар рентген-аморф бўлиб, кристаллитларнинг (нанокристалларнинг) ўлчамлари 10-20 Å дан ошмайди. Бунда асосий галонинг жойлашуви (3,3 Å да) шишада қўрғошин силикатлари ва кварц қолдиқлари (крисобалит) устиворлигини кўрсатади.

Таркиби $2\text{SiO}_2\cdot\text{PbO}$ бўлган энг оддий С71-К қўрғошин-силикат шишанинг кўп сонли намуналарининг ИҚ-спектрлари Pb-O боғланишлари узунлигининг ва Pb атомлари координация кўпқиррасининг ўзгаришларини ҳамда турли таркибли қўрғошин силикатларининг ҳосил бўлишини кўрсатди.

Легирланган силикат шишанинг структурасини ўрганишда илк бор муаллиф томонидан қўлланилган EXAFS усули билан шу нарса аниқландики (2-расм), шишадаги қўрғошин атомлари координациясининг октаэдрик шаклдан аралаш тетраэдрик-октаэдрик шаклга ўзгариши легирланган силикат шишада ρ нинг пасайишига ва $d\rho/dT$ нинг янада манфийлашувига олиб келади, яъни легирланган силикат шишанинг хусусиятлари ёмонлашади (қалин пардали резисторларга талаблар нуқтаи назаридан, $d\rho/dT = 0$ бўлгани маъкул).

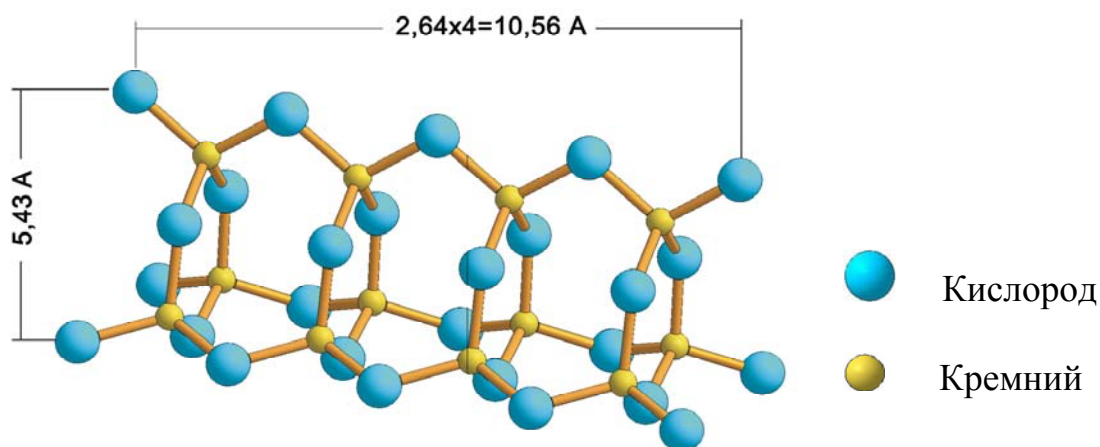


1 - “сифатли” шиша, 2 - “сифатсиз” шиша

2-расм. С71-К шишада қўрғошин атомлари атрофидаги радиал тақсимланиш функциялари (EXAFS спектрларидан ҳисобланган)

Электрон-зонд микроанализи Si, Pb ва Al атомларининг шишада тақсимланиши бир текис эмаслигини кўрсатди. Бунда элементларнинг концентрацияси юқори бўлган соҳаларнинг ўлчами 1 мкм дан катта эмаслиги маълум бўлди (Cameca MS-46 микроанализаторининг ажрата олиш чегараси). Шишага Al пишириш жараёнида тигельдан 1-2 масса % микдорида ўтади.

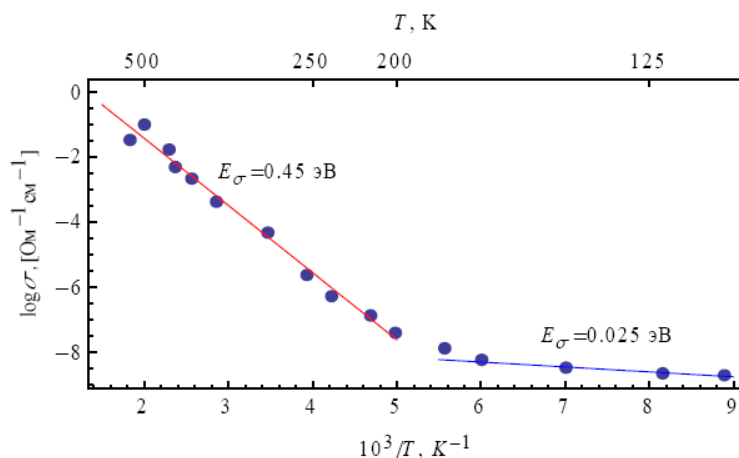
Қўрғошин-силикат шиша структурасининг ўзига хос жиҳатларини анализ қилиш натижасида муаллиф С71-К шишада минимал структура элементларининг моделини таклиф қилди. Бу модель $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдрлардан ташкил топган бўлиб, валент боғланишларнинг тўйиниши талабига жавоб беради. Минимал структура элементлари призма шаклида бирлашган уч тетраэдрли ҳалқалардан иборат (3-расм) ва 3-5 Å диаметрли канали бор. Бундай призманинг узунлиги 10,56 Å бўлиб, Р. Н. Gaskell нинг натижаларига яхши мос келади. Бундай каналлар лигатура атомларининг легирланган қўрғошин-силикат шиша диффузиясига ёрдам беради, структура элементларининг ўзи эса структура ўтишларига дучор бўлиши мумкин. Ҳалқалардаги тетраэдрлар сони умуман олганда чекланмаган — ҳалқалар тўрт, беш ва олти тетраэдрли бўлиши мумкин. Ўз навбатида тасодифий ориентацияли бундай призмалар чўққидаги кислород атомлари орқали ўзаро бевосита ёки модификатор (масалан, қўрғошин) атомлари орқали боғланиб, шишанинг силикат каркасини ҳосил қилади.



3-расм. Кремний-кислород тетраэдрлардан тузилган тригонал призма

Диссертациянинг **учинчи бобида** рутил структурасига эга бўлган энг оддий ва энг кўп ишлатиладиган легирловчи оксид RuO_2 нинг тузилишини ва хоссаларини ўрганиш натижалари, шунингдек, баъзи бошқа оксидларнинг электр хоссалари келтирилган. RuO_2 нинг адабиётларда келтирилган электр хоссаларида қарама-қаршиликлар мавжуд экан: айрим тадқиқотчиларнинг маълумотларига кўра у яримўтказгич хусусиятига эга, бошқаларнинг фикрича эса, унинг хоссалари металлникидай. Легирланган силикат шишанинг электр ўтказувчанлик механизмининг деярли барча тадқиқотчилари RuO_2 ўтказувчанлигининг металл харақтерига асосланишади.

Рентген нурлари дифракцияси, ИҚ-спектрлар ва $\sigma(T)$ ни ўрганиш шуни кўрсатдики, рутений гидроксихлориди $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ни термик парчалаш натижасида олинган RuO_2 кукуни заррачалари структураси дефектли бўлиб, ўтказувчанлиги яримўтказгичга хосдир (4-расм). $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ни парчалаш температурасининг 1273 К гача оширилиши аморф фазаси деярли йўқ бўлган, рентгенограммаси эталонникига (ASTM нинг 21-1172 карточкаси) энг яқин кукунни беради.



4-расм. RuO_2 кукунидан ясалган таблетка ўтказувчанлигининг температура бўйича ўзгариши

$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ парчаланиш температурасининг легирланган силикат шишанинг ўтказувчанлик хоссалари ρ ва $d\rho/(\rho dT)$ га таъсири аниқланди (1-жадвал).

1-жадвал

Турли температурада синтез қилинган RuO_2 билан легирланган силикат шишанинг электр хоссалари

Шиша	RuO_2 синтез температураси, °C	Легирлаш даражаси, масса %	Легирланган силикат шишанинг ρ си, Ом·см	Қаршилиқнинг температура коэффиценти (κTK), 10^{-6} K^{-1}
C71-K	500	16	62	-276
C71-K	830	16	12	-320
C75-K	500	16	0,54	+471
C75-K	830	16	12	+282

Изоҳ: Легирлашнинг бошқа шароитлари бир хил.

Қаршилиқнинг температура коэффиценти $\kappa TK = (\rho_1 - \rho_2)/(\rho_1(T_1 - T_2))$, бунда ρ_1 ва ρ_2 – мос равишда T_1 ва T_2 температураларда намунанинг солиштира қаршилиги. Одатда $T_1 = 400 \text{ K}$, $T_2 = 213 \text{ K}$.

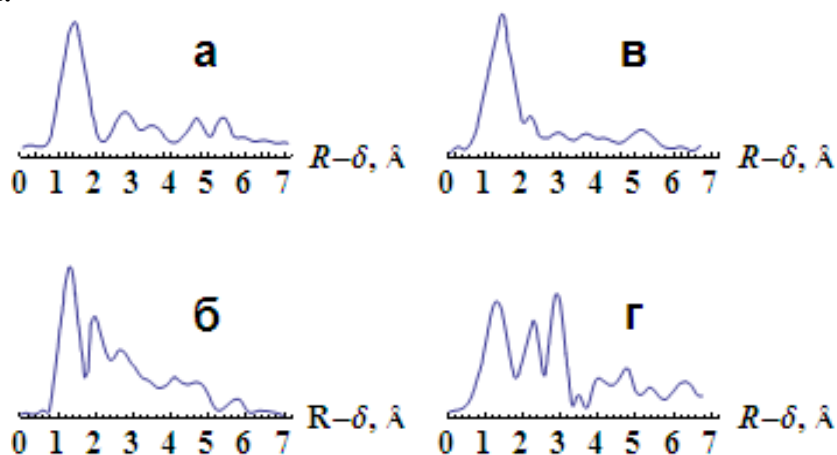
Диссертант томонидан лигатура тури ва легирлаш даражасининг легирланган шиша ўтказувчанлигининг қийматига, унинг температура бўйича ўзгаришига ва сизиб ўтиш бўсағасига таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, легирланган силикат шишанинг ўтказувчанлиги лигатуранинг ўтказувчанлигига боғлиқ эмас. Легирланган силикат шишанинг назарияда кўрсатган, ўтказувчанлигининг легирлаш даражасига боғлиқлигидаги сизиб ўтиш бўсағаси эса ҳар доим пайдо бўлавермайди. Бунинг сабаби, 5-бобда кўрсатилганидек, пишириш жараёнида лигатуранинг шишага диффузияси-дир: пишириш температураси қанча паст бўлса, сизиб ўтиш бўсағаси шунчалик кескин намоён бўлади. Стандарт шароитда ($T_f = 1123 \text{ K}$, $\tau=10$ мин) пиширилганда, кўпинча, намунанинг бутун ҳажми лигатуранинг шишага диффузияси натижасида деярли бир текис легирланади ва ўтказувчан бўлиб қолади, оқибатда сизиб ўтиш бўсағаси легирлаш даражаси бўйича пастга – бир неча ҳажмий фоизларгача ва ундан ҳам камроқча – силжийди.

RuO_2 кукунининг яқин ИҚ-диапазондаги спектрлари таҳлили кўрсатишича, термик усулда синтез қилинган кукунларда электромагнит тўлқини эркин заряд ташувчиларида ютилади, кимёвий усулда олинган кукунларда эса атомлар тебранишларида ютилиш сезиларли даражада намоён бўлади.

Диссертациянинг **тўртинчи бобида** шиша тузилишининг легирлаш жараёнида ўзгаришига, бу ўзгаришларнинг легирланган силикат шиша ўтказувчанлигига таъсирига бағишланган. Шишанинг ИҚ-спектрлари бўйича унда структура тизимларининг (оролсимон, тасмасимон, ҳалқасимон ва каркасли) нисбий миқдори ўзгариши ва бу ўзгаришларнинг легирланган

силикат шиша электр хоссаларига таъсири даражаси ўрганилди. Ҳалқасимон силикатлар ҳосил бўлиши легирланган силикат шиша ўтказувчанлигини пасайтириши ва $dp(T)/dT$ ни манфийроқ қийматларга томон суриши маълум бўлди.

Легирлаш жараёнида шишадаги кўрғошин ва рутений атомларининг координацияси ва боғланиш узунлигининг ўзгариши EXAFS усули билан аниқланди (5- ва 6-расмлар). Маълум бўлдики, бу характеристикалар икки хил шишада (2-расмга қаранг) ҳам пишириш натижасида ўзаро яқинлашади, яъни бу ерда ҳам лигатура атомлари диффузиясининг легирланган силикат шишада транспорт хоссалари шаклланишидаги муҳим роли қўшимча тасдиқланди.



$T_f = 1123 \text{ K}$, $\tau = 10$ мин (а, в) ва 20 мин (б, г)
а, б - “сифатли”; в, г - “сифатсиз” шиша

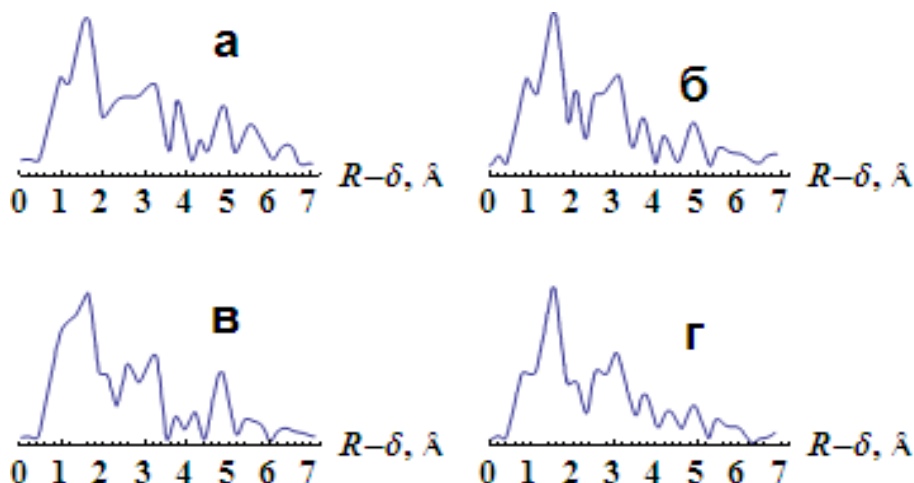
5-расм. Легирланган силикат шишада атомларнинг кўрғошин атоми атрофида радиал тақсимланиш функцияси

Диссертациянинг **бешинчи бобида** легирланган силикат шишада сизиб ўтиш сатҳлари шаклланишининг диссертант таклиф қилган диффузиявий механизми тадқиқ қилинган.

Легирланган силикат шишанинг транспорт хоссаларининг перколяция (сизиб ўтиш) назариясидаги энг муҳим муаммолардан бири, сизиб ўтиш сатҳларининг шаклланиши механизмидир. Мавжуд назариялар бу сатҳларни олдиндан (априори) берилган, лигатура ва шишанинг бошланғич ҳажмий нисбати орқали белгиланадиган маълум шарт сифатида қабул қилишади. Бу эса легирланган силикат шишанинг транспорт хоссаларини шишанинг ва лигатуранинг таркиби ва легирлаш режими билан боғлашга имкон бермайди.

Диссертация муаллифи сизиб ўтиш сатҳлари шаклланишининг диффузиявий механизмини таклиф қилади. Бу механизмга кўра шиша ва лигатура кукунлари аралашмасини пишириш жараёнида лигатура атомларининг юмшаган шишага диффузияси натижасида шишанинг ўтказувчанлиги 16-18 даражага ортади. Сизиб ўтиш сатҳлари лигатуранинг айрим заррачалари атрофида ҳосил бўладиган диффузия зоналарининг ўзаро туташуви

оқибатида пайдо бўлади. Диффузия зоналарининг ҳажми лигатура заррачаларининг ҳажмидан кўп марта катта бўлиши мумкин.



$T_f = 1123 \text{ K}$, $\tau = 10 \text{ мин}$ (а, в) ва 20 мин (б, г)
а, б - “сифатли”; в, г - “сифатсиз” шиша

6-расм. Легирланган силикат шишада атомларнинг рутений атоми атрофида радиал тақсимланиш функцияси

Сизиб ўтиш назариясининг сизиб ўтиш бўсағаси ($V \approx V_c$) атрофида электр ўтказувчанликни ифодаловчи асосий формуласи

$$\sigma(V) = V_0^{-t} \sigma_0 (V - V_c)^t \quad (3)$$

дан, диффузия узунлиги $l = \sqrt{D\tau}$ ва диффузия жараёнининг активация характери $D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT_f)$ дан келиб чиққан ҳолда диффузия вақти τ ва температураси T_f ни легирланган силикат шишанинг ўтказувчанлиги билан боғловчи ифода олинди:

$$\ln \left\{ \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} \left((\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V} \right)} - r \right\} = -\frac{E_a}{2kT} + \ln l_{d0}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{1}{D(T_f)} \left(\sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} \left[(\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V_0} \right]} - r \right)^2, \quad (5)$$

бунда $\sigma(V) = 1/\rho(V)$ – лигатуранинг ҳажмий улуши $C = V/V_0$ бўлганда намунанинг солиштирма электр ўтказувчанлиги,

V – намунада лигатуранинг битта заррачага тўғри келадиган ҳажми,

V_0 – намунанинг битта лигатура заррачасига тўғри келадиган ҳажми,

t – уч ўлчамли фазода 1,7 га тенг бўлган критик индекси,

$\sigma_0 = 1/\rho_0$ – намунанинг бутун ҳажми легирланган шиша билан банд бўлгандаги солиштирма электр ўтказувчанлиги,

ρ_0 – намунанинг бутун ҳажми легирланган шиша билан банд бўлгандаги солиштирма қаршилиги,

V_c – сизиб ўтиш назариясидоги критик ҳажм (биринчи чексиз кластер пайдо бўлишига мос келади),

ρ – намунанинг солиштирма қаршилиги,

r – лигатура заррачаларининг радиуси (ўртача),

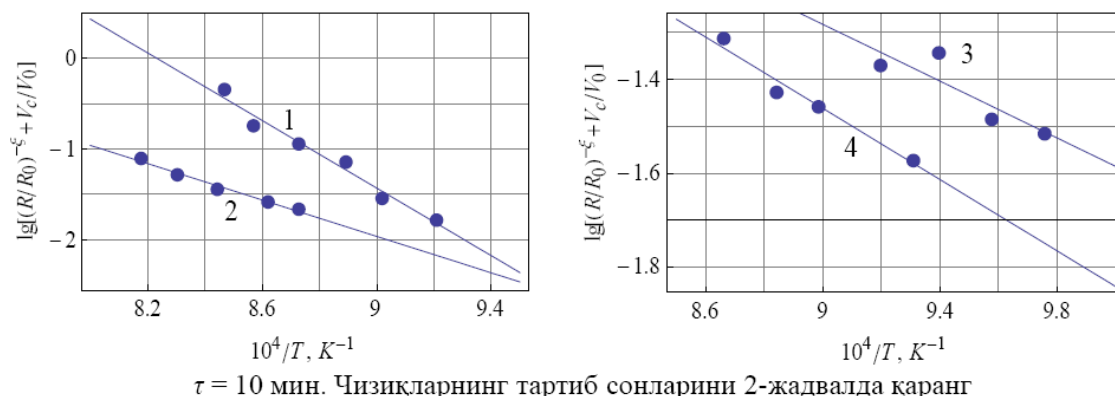
E_a – диффузия жараёнининг активация энергияси,

k – Больцман доимийси,

T – ўлчаш температураси,

$$l_{d0} = \sqrt{D_0 \tau}.$$

(4) ифодани турли T_f да муаллифнинг (7-расм) ва адабиётдаги тажрибалари натижалари билан таққослаганда уларнинг бир-бирига яхши мослиги маълум бўлди (8-расм): легирланган силикат шишанинг 2-жадвалда келтирилган турли таркиблари учун жуфт корреляция коэффиценти 0,963 дан 0,998 гача. Муаллифнинг тажрибалари натижаларидан (4)-формула бўйича ҳисобланган диффузия коэффиценти D_0 нинг, активация энергияси E_a нинг ва диффузия масофаси l_{d0} нинг қийматлари ҳам 2-жадвалда келтирилган.



7-расм. Легирланган шиша қаршилигининг легирлаш температурасига боғлиқлиги

E_a ва D_0 нинг қийматлари турли газларнинг силикатларда, калий ва натрий ионларининг калий-силикат шишада диффузияси натижаларига яқин, лекин кислород атомларининг CaO да, ва айниқса, Cr_2O_3 да диффузияси учун олинган натижалардан кескин фарқ қилади.

Лигатура заррачалари орасидаги ўртача масофа

$$L = d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6C}} = d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6} \left[1 + \frac{\gamma_d}{\gamma_g} \left(\frac{1}{C_m} - 1 \right) \right]} \quad (6)$$

стандарт шароитда (2-жадвалнинг охирги устуни) RuO_2 лигатурасининг Б-17М2 шишадаги диффузия масофасидан катта. Бунда,

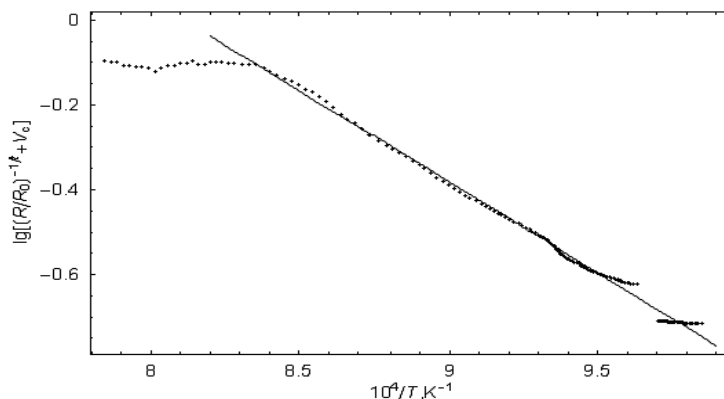
d - лигатура заррачаларининг диаметри,

γ_d - лигатуранинг зичлиги,

γ_g - шишанинг зичлиги,

C_m - лигатуранинг масса улуши.

d фақат бошланғич кукуннинг синтез шароитига боғлиқ, ҳолбуки L ҳам бошланғич кукунга, ҳам унинг ҳажмий улуши C га, яъни легирлаш даражасига боғлиқ. Заррачаларининг ўлчами 0,5 мкм бўлган RuO_2 кукунини учун $C = 20\%$ бўлганда $L = 0,73$ мкм.



$R_0 = 4$ кОм, $t = 1,7$, $V_c = 0,16$. Тўғри чизик – (4)-формула графиги

8-расм. Легирланган шиша қаршилигининг легирлаш температурасига боғлиқлиги

2-жадвал

Лигатура атомларининг кўрғошин-силикат шишада диффузия коэффиценти, активация энергияси ва диффузия узунлиги

Легирланган шиша	Шиша	Легирланган шиша таркиби, масса %		Лигатура	E_a , эВ	D_{O_2} , см ² /с	l_d , см, $T_f = 1123$ К да
		шиша	лигат.				
1	Б-17М1	80	20	PbRuO_3	1.08	$5.6 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2	Б-17М1	90	10	RuO_2	0.624	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
3	Б-17М2	90	10	RuO_2	0.194	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.13
4	Б-17М2	80	20	RuO_2	0.212	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.17

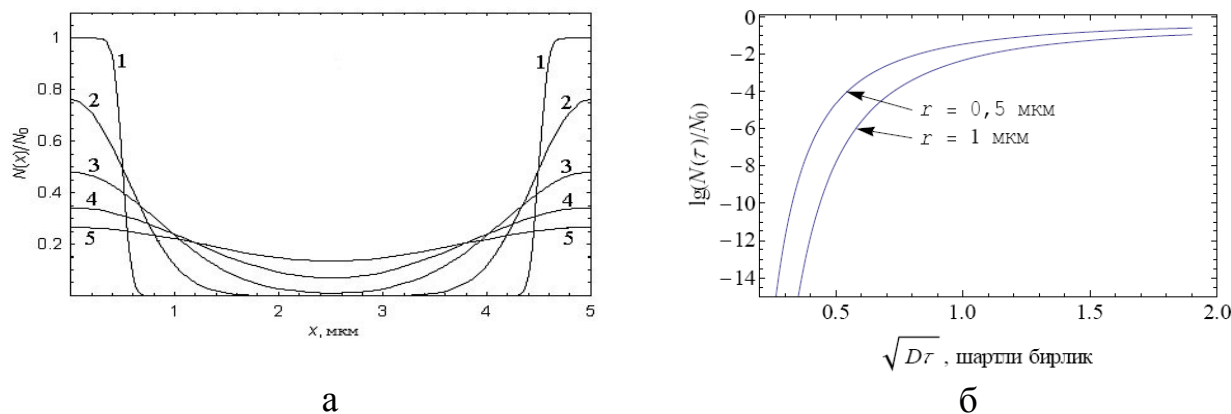
Изоҳ: Шишанинг таркиби (масса%): Б-17М1 SiO_2 - 31, PbO - 67 ва MnO_2 - 2;
Б-17М2 SiO_2 - 29, PbO - 67 ва BaO - 4.

Шунга кўра айтиш мумкинки, RuO_2 киритилган легирланган силикат шиша диффузия туфайли бир текис легирланган. Лекин PbRuO_3 ва $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ киритилганда диффузия зоналари туташиб кетиши учун $T_f = 1123$ К да деярли 200 барабар кўпроқ вақт талаб қилинади, ва оқибатда бундай легирланган шиша намуналари бир неча даража юқори солиштирма қаршиликка эга бўлади. PbRuO_3 ва $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ киритилганда диффузия коэффицентиининг паст бўлишига асосий сабаб – заряд ташиш жараёнида қатнашмайдиган Pb ва Bi

атомлари шишадаги каналларни (бўшлиқларни, 3-расм) банд қилади ва Ru атомлари диффузиясига халақит беради.

Диффузия жараёнининг Фик тенгламаси асосидаги, (3) ва (4)-ифодаларни ҳисобга олган модели кўрсатдики, лигатура атомларининг икки заррача орасидаги ўрта нуктадаги минимал концентрацияси $N(\tau)$ диффузия давомийлиги τ га ва заррачаларнинг ўлчами r га кучли боғланган (айниқса бошланғич қисмида, яъни τ кичик бўлганда) (9-расм).

Намуна ўтказувчанлигини $N(\tau)$ га пропорционал деб ҳисобланганда модель натижалари тажриба натижаларига яхши мослашди (10-расм).

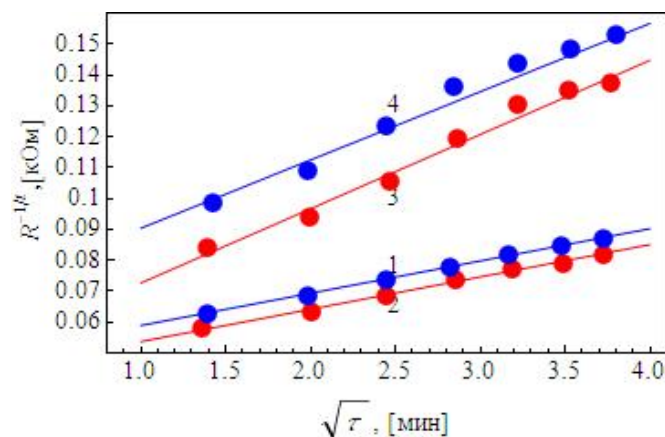


$d = 1$ мкм, $L = 5$ мкм; чизиқлар ёнидаги рақамлар легирлаш давомийлиги τ га тегишли:
 $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$

9-расм. Лигатура атомлари концентрациясининг иккита заррача орасида тақсимланиши (а) ва ўрта нуктада (б) легирлаш жараёнида ўзгариши (модель)

Диссертациянинг **олтинчи бобида** легирланган силикат шиша тузилишининг, ўтказувчанлигининг ва термоэюк сининг юқори температуралардаги ўзгаришлари ўрганилган. Бу бобда ҳам оптик, ИҚ- ва EXAFS- спектроскопияси, рентген нурларининг сочилиши усулларидадан фойдаланилди.

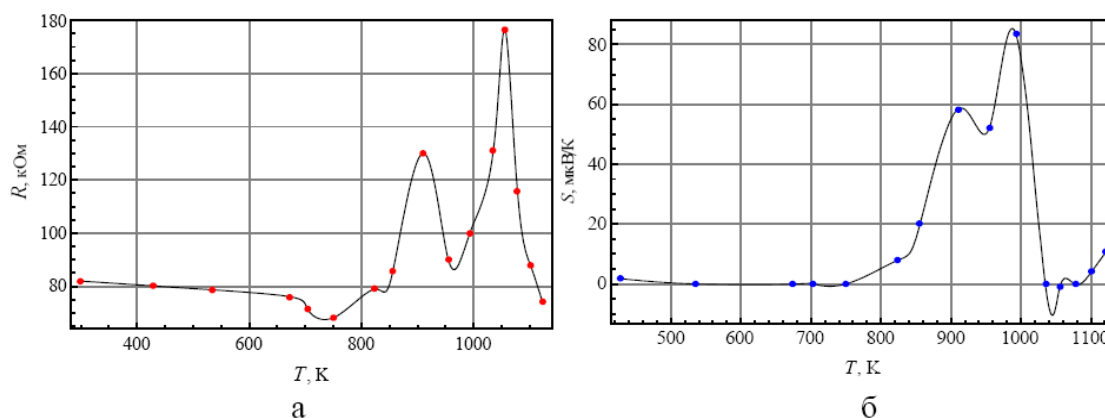
Легирланган силикат шиша қаршилиги $R(T)$ ва термоэюк си $S(T)$ нинг юқори температуралардаги биринчи марта топилган аномал ўзгаришлари (кескин ошишлари) (11-расм) шишада пишириш ва легирлаш жараёнида ҳосил бўладиган нанокристаллардаги структура ўтишларининг оқибати эканлиги кўрсатилган. Бу ўзгаришлар $R(T)$ нинг сегнетоэлектриклардаги ўзгаришларига ўхшаш бўлиб, фақат сон жиҳатдан фарқ қилади. Шиша таркиби ёки легирлаш даражаси ўзгарганда $R(T)$ максимуми температураси ва R_M/R_0 нисбати ўзгаради (R_M ва R_0 – намунанинг мос равишда максимумдаги ва 298 К даги қаршиликлари). R_M/R_0 нисбати сизиб ўтиш бўсағаси яқинида энг катта қийматларга эришади. Бу тадқиқотларнинг натижалари стабиллиги юқори РДМ ва РДС русумидаги баланд кучланиш бўлгичларини яратишда ишлатилди.



T_f (K): 1073 (1, 2); 1123 (3, 4)

Температуранинг ўсиш тезлиги (1) ва (3) чизиклар учун (2) ва (4) чизиклардан юқори
Нукталар – тажриба натижалари, тўғри чизиклар – (4)-формула графиклари

**10-расм. Легирланган силикат шиша қаршилигининг
легирлаш вақтига боғлиқлиги**



**11-расм. Легирланган силикат шиша қаршилиги (а)
ва термоэюк си (б) нинг температурага боғлиқлиги**

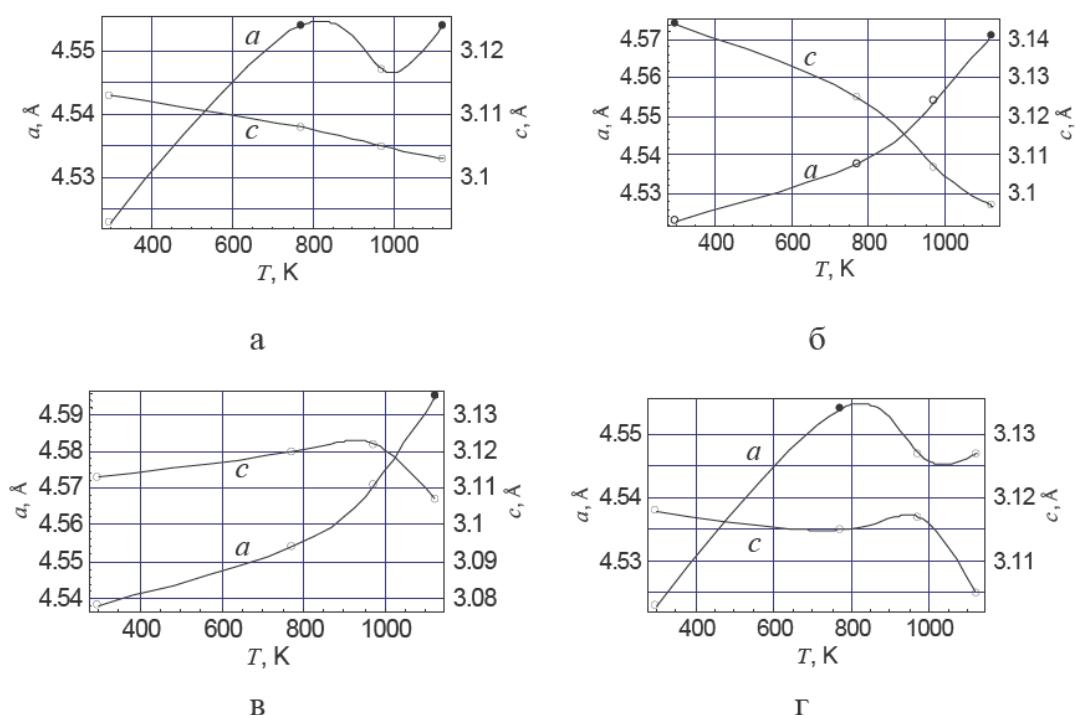
Легирланган силикат шиша структурасининг юқори температураларда ўзгариши хона температурасида ва қаршилиқ ошиши бошланишига, унинг максимумига ва бошланғич қийматгача пасайишига мос келувчи температураларда (11а-расм) олинган рентгенограммалар билан тасдиқланади.

Бу рентгенограммалардан RuO_2 элементар ячейкасининг параметрлари ҳисобланди. Маълум бўлдики, бу параметрларнинг температура бўйича ўзгариши RuO_2 нинг эркин кукуни ва легирланган силикат шиша ичидаги қолдиқлари учун ҳар хил экан (12-расм, а – эркин кукун, легирланган шиша ичида: б – С71-К, в – С71-К1 ҳамда г – Б34Е). Шунини айтиб ўтмоқ лозимки, эркин RuO_2 нинг рутил структурасига эга бўлган элементар ячейкаси a ўқи йўналишида кенгаяди, c ўқи йўналишида эса тораяди (12 а, б-расмлар).

RuO_2 нинг иссиқликдан кенгайиш чизикли коэффиценти a ўқи йўналишида С71-К шишаникига қараганда деярли икки барабар катта, c ўқи йўналишида эса деярли икки барабар кичик. Демак, легирланган силикат шишада

RuO_2 нинг заррачалари таранглашган ҳолда бўлади: уларга a ўқи йўналишида сиқувчи, c ўқи йўналишида эса чўзувчи куч таъсир этади. Бироқ RuO_2 нинг элементар ячейкасининг ўлчамлари температура бўйлаб ўзгариши умуман олганда, легирланган силикат шиша қаршилигининг ва термоэюк сининг кескин ўзгаришига мос келмайди (11-расм билан таққосланг).

Шишага SiO_2 ўрнига оз миқдорда (4 ва 2 масса %) BaO ва MgO оксидларининг киритилиши шиша каркасини мустаҳкамлаб, асосий $2\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$ таркибли шишанинг структура тузилишини ва ундаги структура ўтишларини ҳамда шишанинг RuO_2 билан ўзаро таъсирини кескин ўзгартиради. Бунда структура ўзгаришларининг бошланиши, тегишли таркибли легирланган шишаларнинг $R(T)$ си кўрсатишича, юқорироқ температураларга силжийди.



12-расм. RuO_2 заррачалари панжара доимийсининг a ва c ўқлари йўналишида температура бўйича ўзгариши

RuO_2 ва легирланган силикат шишанинг ИҚ- ва оптик (электрон) спектрлари (13-расм) бўйича улардаги эркин заряд ташувчиларнинг концентрацияси n ҳисобланди. Бунда RuO_2 нинг ИҚ-спектрларида (13 а-расм, 2-чизик) хос ютиш чизиклари йўқлиги, легирланган силикат шишанинг ИҚ-спектрларида (13 а-расм, 4-чизик) эса фақат молекуляр тебранишларга хос ютиш ҳудудларигина борлиги ҳисобга олинди. Шунинг учун биз RuO_2 нинг ҳам, легирланган силикат шишанинг ҳам оптик спектрларидаги (мос равишда 13 б-расмдаги 2- ва 4-чизиклар) энг паст частотали ютиш ҳудудини эркин заряд ташувчиларнинг

$$\omega_p = (ne^2/\epsilon_0\epsilon_l m_{\text{ef}})^{1/2} \quad (7)$$

частотали плазма тебранишларига тегишли, – деб ҳисобланган.

Бунда e – элементар заряд,

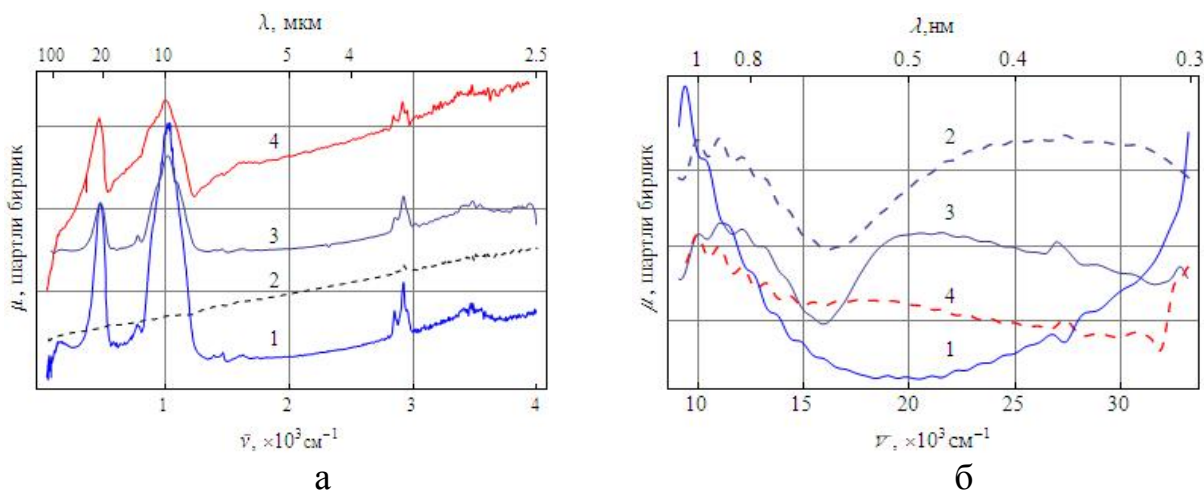
ε_0 – электр доимийси,

ε_1 – атом қолдиқларининг диэлектрик сингдирувчанлиги (нисбий),

m_{ef} – заряд ташувчиларнинг эффектив массаси.

RuO_2 нинг ИҚ-спектри (13 а-расм, 1-чизик) эркин заряд ташувчиларида ютилиш эвазига ҳосил бўлганига қарамай, тажрибада ютилиш коэффициен-тининг тўлқин узунлиги бўйича ўзгариши $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-0.08596}$ классик плазма тебранишлари назариясидаги $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-2}$ дан анча секин.

C71-K шишанинг ва RuO_2 нинг механик (пиширилмаган) аралашмасининг ИҚ- ва оптик спектрлари шишанинг ва RuO_2 нинг айрим олинган спектрларининг оддий йиғиндиси (суперпозицияси) бўлса (13-расмда 3-чизиклар), стандарт шароитда (1123 К да 10 мин) пишириш спектрларнинг кўринишини кескин ўзгартиради (13-расмда 4-чизиклар). Энди ИҚ-спектрда $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-0.06558}$ ва RuO_2 дагига нисбатан янада сустроқ.



1 – C71-K шиша, 2 – RuO_2 кукуни, уларнинг аралашмаси 3 – пиширилмаган, 4 – пиширилган

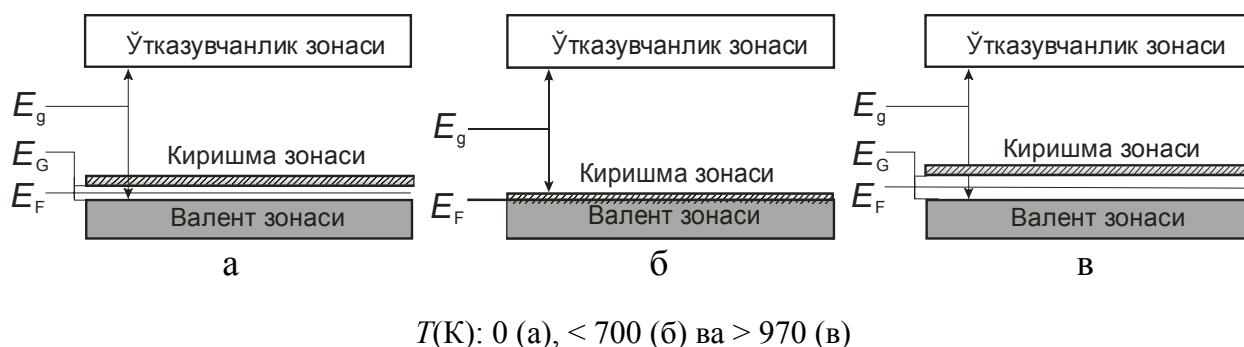
13-расм. C71-K шиша, RuO_2 кукуни, улар аралашмасининг ИҚ- (а) ва электрон (б) спектрлари

Электрон спектрларда электромагнит тўлқинларининг ультрадисперс (ўта майда) заррачаларда сочилиши ҳақидаги Ми назариясига мос кичик амплитудали тез-тез тебранишлар кўринади.

Ўзгармас токда ўлчанган солиштирма қаршилик қийматидан ва эркин заряд ташувчиларнинг юқорида аниқланган қийматидан келиб чиқиб, уларнинг эффектив массаси ҳисобланди. Бу эффектив масса эркин электрон массасидан 330 марта катта бўлиб, легирланган силикат шиша ўтказувчанлигининг полярон механизми ҳақида гапириш имконини беради. Бу механизм кўрғошин атомларининг қутбланиши юқори эканлигининг оқибатидир.

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида легирланган силикат шишада энергетик зоналар модели таклиф қилинди (14-расм, E_g – шишанинг тақиқланган зонаси, E_G – киришма зоначаси билан шишанинг валент зонаси орасидаги энергетик тирқиш, E_F – Ферми сатҳи). Бу моделда шишанинг валент зонаси кислороднинг $2p$ -орбиталларининг ва кўрғошиннинг $6p$ -орбиталларининг парчаланиши туфайли пайдо бўлади, ўтказувчанлик зонасининг таги эса кислороднинг $3s$ -орбиталларининг ва кўрғошиннинг $6d$ -орбиталларининг парчаланишидан пайдо бўлади. Натижада тақиқланган зонаси тахминан 3,3 эВ бўлган диэлектрик ҳосил бўлади.

Кварц шишанинг ўзи эса тақиқланган зонаси 7,76 эВ бўлган диэлектрик бўлиб, унинг ўтказувчанлик ва валент зоналари мос равишда кислороднинг $3s$ - ва $2p$ -орбиталлари парчаланиши ҳисобига пайдо бўлади. Шишани легирлаш оқибатида Ru атомларининг $5s$ -орбиталлари парчаланиши киришма зоначаси ҳосил қилади. Бу зоначада энергетик сатҳлар зичлиги $N_d = 4,5 \cdot 10^{22} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$.



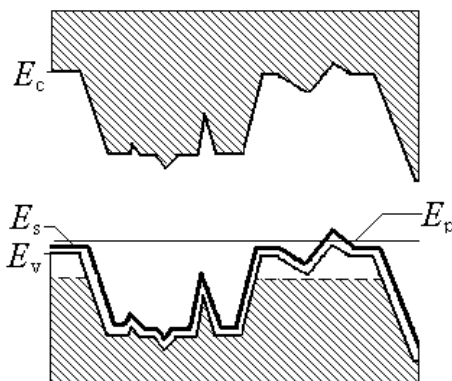
14-расм. Легирланган силикат шишада энергетик зоналар

Кўрғошиннинг $6p$ -сатҳи вакуум сатҳидан 7,415 эВ пастда (биринчи ионлаштириш потенциали), рутенийнинг $5s$ -сатҳи эса 7,36 эВ пастда. Легирланган силикат шишанинг ўтказувчанлиги кенг температуралар оралиғида деярли ўзгармаслигини, фотоўтказувчанлик эса ультрабинафша диапазонгача (электронларнинг валент зонасидан ўтказувчанлик зонасига ўтишлари бошлангунча) сезилмаслигини ҳисобга олиб айтиш мумкинки, рутенийнинг киришма зоначаси хона температурасида шишанинг валент зонасига тегиб туради ёки у билан қисман устма-уст бўлади (14 б-расм). Бу вазиятда Ферми сатҳи E_F валент зонасининг ичида жойлашади, эркин заряд ташувчилар гази юқори концентрацияга эга ва айниган бўлади. Бу фикр легирланган силикат шишанинг ИҚ- ва оптик спектрлари билан тасдиқланади (13-расм). Шунга асосланиб, хона температурасида киришма зоначасидаги деярли барча сатҳлар ионлаштирилган, - деган хулосага келиш ва бу зоначанинг кенглигини 0,026 эВ атрофида ёки камроқ деб баҳолаш мумкин.

Гелий температураларида киришма зоначаси билан валент зонасининг тепаси оралиғида энергетик тирқиш мавжуд бўлиб (14а-расм), унинг кенглиги температурага боғлиқ:

$$E_G(T) = E_{G0} - \xi \langle \hbar \omega \rangle [\text{cth}(\langle \hbar \omega \rangle / 2kT) - 1], \quad (8)$$

бунда E_{G0} – тирқишнинг 0 К даги кенглиги,
 ξ – электрон-фонон боғланишининг бирликсиз доимийси (бирга яқин),
 $\langle \hbar \omega \rangle$ – фононларнинг хос энергияси, $\xi \langle \hbar \omega \rangle \sim 10^{-4}$ эВ,
 $\hbar = h / 2\pi$, h – Планк доимийси.



15-расм. Легирланган силикат шишанинг энергетик зоналари (схема). E_c ва E_v – мос равишда ўтказувчанлик ва валент зоналарининг чегаралари, E_s ва E_p – киришма зоначаси ва сизиб ўтиш сатҳи. Пунктир чизик – чуқурларнинг тутқинликдаги заряд ташувчиларга тўлиш сатҳи

Легирланган шиша намунасида потенциал чуқур сифатидаги ва эффектив локализация маркази бўладиган нанокристалларнинг мавжудлиги (15-расм) ҳамда энергетик тирқишнинг кенглиги температурага боғлиқлиги (8) термоактивация ва сакраш механизмларининг биргаликда ишлаши учун имкон яратади:

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{0.5} \exp\left[-\frac{1}{kT}(E_{G0} - \xi \langle \hbar \omega \rangle (\text{cth} \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{2kT} - 1))\right] + \sigma_1 T^{0.5} \exp[-(T_0 / T)^{0.25}] \quad (9)$$

Шу сабабдан тажрибада кўпинча (1) ифода кузатилади.

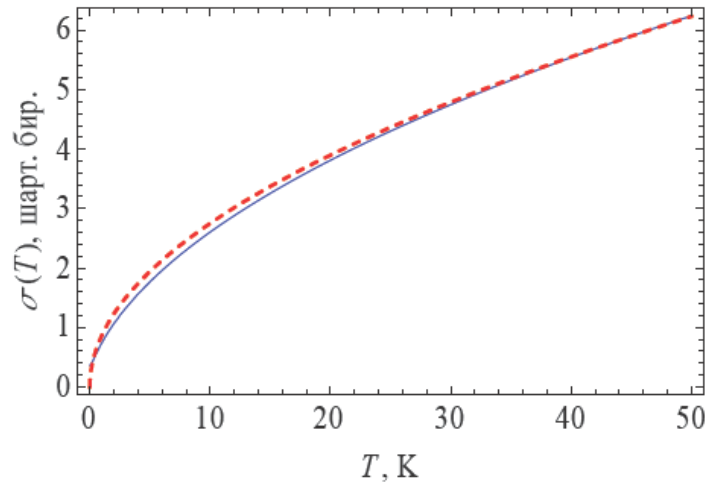
(1) ва (9) ифодаларни таққослашдан (16-расм) кўриниб турибдики, тажрибада уларни фарқлаш анча қийин.

(6) ифодада тирқишнинг бошланғич кенглиги E_{G0} кичкина бўлса, температура ошиши билан тирқиш йўқолиши мумкин ($E_G(T) = 0$) ва муайян бир

$$T_{\text{met}} = \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k \ln(1 + 2\xi \langle \hbar \omega \rangle / E_{G0})} \quad (10)$$

температурада легирланган шиша намунаси “металлсимон” хоссаларга эга бўлади (қисман тўлдирилган валент зонаси, 14 б-расм). Шундан кейин қаршилиқнинг температура бўйлаб ўзгаришига асосий сабаб концентрацияси

катта ва ўзгармас эркин заряд ташувчиларнинг фононларда ёки ўзаро сочилиши бўлади. Натижада $R(T) \sim T$ ёки $R(T) \sim T^2$ боғланиш пайдо бўлади ва “жумбоқли” минимум кузатилади (17-расм). Температура T_{met} легирлаш даражасига ва шароитига (яъни легирланган шишанинг солиштирма қаршилигига) боғлиқ ва ҳар доим ҳам кузатилавермайди.



$\zeta = 0,7, \xi = 5, E_{G0} = 0,66 \text{ мЭВ}, \langle \hbar\omega \rangle = 22,5 \text{ мЭВ}$ ва $T_0 = 15000 \text{ К}$

16-расм. (1) (узлуксиз чизик) ва (10) (пунктир чизик) ифодаларни таққослаш

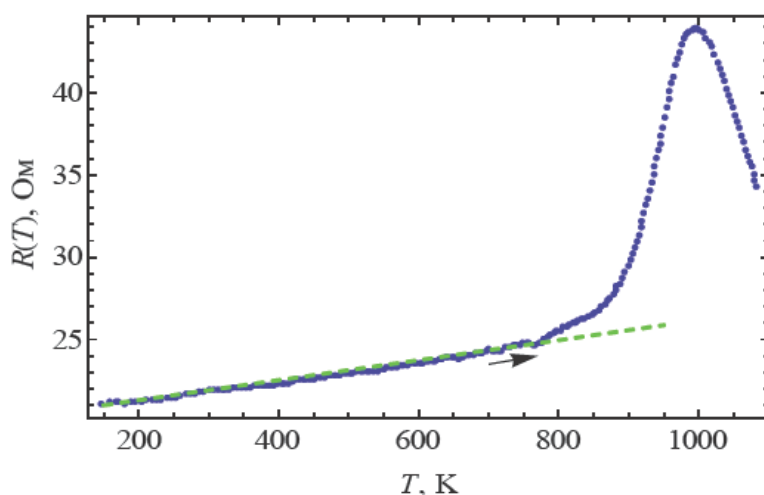
Юқори температураларда ($T > 700 \text{ К}$) шишадаги силикат нанокристалларининг структураси ўзгариши сабабли кварц реликтларининг элементар ячейкасининг ҳажми 6 % га ошади. Натижада зоналар кенглиги камаяди (масалан, кобальт моносилицидида панжара доимийсининг 1 % ўзгариши зона кенглигини 0,013 эВ га камайтиради), киришма зоначаси валент зонасининг шифтидан ажралади (14 в-расм). Структура ўтишлари тугагандан кейин ($T > 950 \text{ К}$) валент зонасининг шифти билан примесь зоначаси орасида $E_{\sigma} = E_G$ энергетик тирқиш пайдо бўлади. Шундан кейин заряд ташувчилар концентрацияси пасайиши туфайли заряд ташувчилар газининг айниши йўқ бўлади, легирланган силикат шиша ўтказувчанлик активацияси энергияси E_{σ} бўлган одатдаги яримўтказгичга айланади (18-расм). E_{σ} легирланган шишанинг таркиби ва легирлаш режимига боғлиқ бўлади.

Киришма зоначаси торлиги туфайли ундаги эркин заряд ташувчиларнинг эффектив массаси катта бўлади:

$$m^* = \hbar^2 / (Ja_0^2), \quad (11)$$

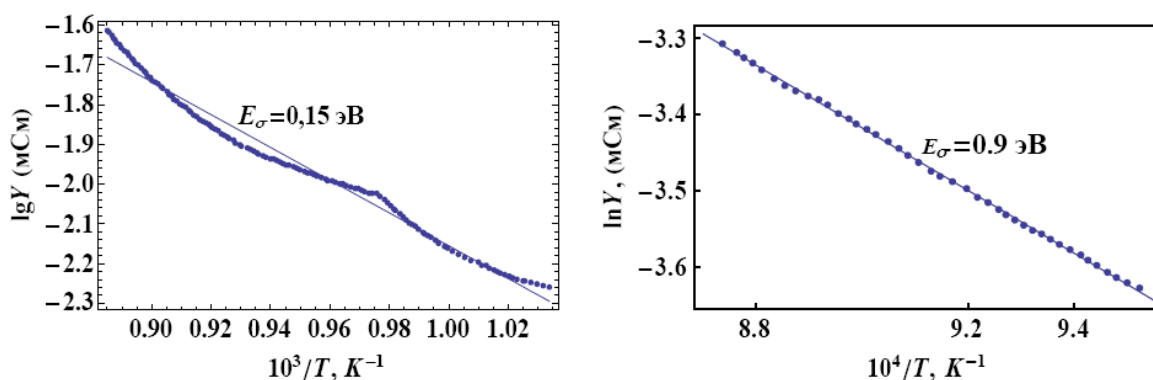
бунда J – киришма зоначасининг кенглиги,

a_0 - панжара доимийси (оксид шишалар учун a_0 ни, тахминан, катионлар орасидаги ўртача масофага тенг деб олиш мумкин).



Пунктир чизик – $R(T) = 6.0796 \cdot 10^{-3} T + 20.093$ боғланиши
 БЗ4Е шишанинг таркиби (мас.%): SiO_2 - 27; PbO - 67; BaO - 4; MgO - 2

17-расм. БЗ4Е шиша асосидаги 20 масса % RuO_2 қўшилган легирланган шиша қаршилигининг температура бўйлаб ўзгариши



18-расм. С71-К (а) ва БЗ4Е (б) легирланган силикат шиша ўтказувчанлигининг максимумдан кейин температура бўйича ўзгариши (11-расм билан таққосланг). Нуқталар – эксперимент, чизик – регрессия

Легирланган силикат шишанинг $R(T)$ боғланишининг максимумдан кейинги (яъни $T > 950-970$ К) қиялиги бўйича ўтказувчанлик активацияси энергиясини ҳисоблаганида (18-расм) унинг қиймати 0,05-1,5 эВ бўлиб чиқди.

Шишанинг баъзи таркиблари учун легирлангандан кейинги $R(T)$ боғланишида активация қонунидан бироз чекиниш кузатилади (18 а-расм). Бу чекиниш, оз миқдорда ҳосил бўладиган ва структура ўтишлари (ёки эриш) температураси юқориқроқ бўлган қандайдир силикатларнинг структура ўтишлари билан боғлиқлигини кўрсатади.

Легирланган силикат шишанинг таклиф қилинган энергетик зоналар структураси модели, унинг қаршилигининг температурага боғлиқ ўзгаришларини (1-расм) ҳамда термоэюкга хос хусусиятларини (11-расм) гелий температурасидан то 1200 К гача бутун ораликда сифат жиҳатдан тушунтира олади.

Иловаларда яратилган маҳсулотларнинг асосий параметрлари, легирланган силикат шиша намуналарини тайёрлаш технологиясининг схемаси, ўрганилган шишаларнинг таркиблари, шиша таркибига кирувчи моддаларнинг масса миқдорини ҳажм ва моляр миқдорига айлантириш формулалари, RuO_2 кукунини тайёрлашнинг кимёвий технологияси, кварц турларининг кристалл панжараси, баъзи элементларнинг ионлаштириш потенциаллари ва атом радиуслари ҳамда ишлатилган ўлчов асбобларининг характеристикалари, тадқиқот усуллари келтирилган.

ХУЛОСА

1. Легирланган шишанинг ўтказувчан бўлиши лигатура заррачаларининг бир-бирига бевосита тегиб туриши оқибати эмас, балки юмшаган шишага лигатура атомларининг диффузияси оқибати эканлиги кўрсатилди. Натижада сизиб ўтиш бўсағаси лигатура заррачалари атрофида ҳосил бўладиган диффузия зоналарининг ўзаро туташувига мос келади. Бу диффузия зоналарининг ҳажми лигатура заррачаларининг бошланғич ҳажмидан анча катта бўлиши мумкин ва диффузия жараёнининг параметрлари (температураси ва давомийлиги), ҳамда шиша ва лигатуранинг таркибларига боғлиқ. Шунга мос равишда сизиб ўтиш бўсағаси жуда паст легирлаш даражасида (назариядаги 16 ҳажм % ўрнига $\sim 1\%$ ёки ундан ҳам камроқ) кузатилиши мумкин.

2. EXAFS усулида шу нарса аниқландики, легирланган силикат шишанинг ўтказувчанлигига унинг пишириш жараёнида ҳосил бўладиган локал структураси, хусусан, қўрғошин атомларининг легирлаш жараёнида ўзгарадиган координацияси, катта таъсир кўрсатади. Рутений атомларининг легирланган силикат шишадаги координацияси шишанинг бошланғич структурасига ва легирлаш жараёнининг давомийлигига боғлиқ.

3. Легирланган силикат шиша қаршилигининг ва термозюксининг 700-1000 К температураларда аномал ошиши кузатилди. Бу аномалликлар шишада ҳосил бўладиган қўрғошин силикати ва кварц қолдиқларидан иборат нанокристаллардаги структура ўтишларининг оқибати деб тушунтирилган.

4. Легирланган силикат шишадаги заряд ташувчилар концентрациясининг пастки чегараси (10^{20} см^{-3} атрофида) ва эффектив массаси $m_{\text{ef}} \approx 3.3 \cdot 10^2 m_0$ аниқланди. Оқибатда легирланган силикат шишани полярон ўтказувчанликка эга тизим деб ҳисоблаш имкони туғилади.

5. Легирланган силикат шиша (тақиқланган зонаси 3,3 эВ атрофидаги диэлектрик) да легирлаш оқибатида кенглиги 0,026 эВ ёки камроқ бўлган киришма зоначаси ҳосил бўладики, бу зоначани шишанинг валент зонасининг шифтидан кичкина (0,01-0,02 эВ) тирқиш ажратиб туради. Юқори температураларда силикат нанокристаллари структураси ўзгариши киришма зоначасини валент зонасидан ажратади ва бу ўзгаришлар тугагач (температура 950-1000 К дан ошганда) намуна ўтказувчанликнинг активация

энергияси $E_g = 0,095$ эВ дан $1,5$ эВ гача (шишанинг таркибига ва легирлаш даражасига қараб) бўлган яримўтказгичга айланади.

6. Легирланган силикат шишада гелий температурасидан 1200 К гача ораликда $R(T)$ киришма зоначаси ҳосил бўлиши ва нанокристаллар мавжудлигининг оқибатидир. Нанокристаллар самарали локаллашув марказлари вазифасини бажаради ва паст температураларда бир вақтнинг ўзида ўтказувчанликнинг икки механизми – термоактивация ва сакраш – ишлайди. Тирқишнинг кенглиги температурага боғлиқлиги туфайли легирланган силикат шиша намунасининг қаршилиги температура бўйлаб тез-тез учрайдиган $R(T) = A \exp(BT^\zeta)$ шаклида ўзгаради, бунда $0,4 \leq \zeta \leq 0,8$.

7. Хона температураси яқинида кузатиладиган металлсимон $\rho(T) \sim T$ ёки $\rho(T) \sim T^2$ ўтказувчанликнинг физикавий механизми аниқланди. Киришма зоначаси билан валент зонаси орасидаги тирқиш температура ошганда йўқолиши мумкин, шундан кейин ҳосил бўладиган қисман тўлган зонада заряд ташувчилар концентрацияси ўзгармас бўлиб (металлардагидай), ўтказувчанликнинг температура бўйлаб ўзгаришига заряд ташувчиларнинг фононларда ёки ўзаро сочилиши сабабдир.

8. Легирланган силикат шишалар валент зонасининг шифтига яқин жойлашган киришма зоначасида электронлар ҳолатларининг зичлиги юқорилиги туфайли қайта тикланувчан энергия манбаларида ва энергетик чиқиндилардан фойдаланиш учун самарадор ва арзон, термоэлектрик сифатлилиги ZT 2 га яқин термоэлектрик материал бўлиши мумкинлиги аниқланган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ по ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК 16.07.2013.ФМ.11.01 при ИНСТИТУТЕ ЯДЕРНОЙ
ФИЗИКИ и НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

АБДУРАХМАНОВ ГУЛМУРЗА

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ
БЕСЩЕЛОЧНЫХ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ**

**01.04.07- Физика конденсированного состояния
(физико-математические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент – 2014

Тема докторской диссертации зарегистрирована за № 30.09.2014/B2014.5.FM154 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Институте энергетики и автоматики.

Полный текст докторской диссертации размещен на веб-странице Научного совета по присуждению ученой степени доктора наук 16.07.2013.FM.11.01 при Институте ядерной физики и Национальном университете Узбекистана по адресу www.inp.uz.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.inp.uz и на Информационно-образовательном портале “ZIYONET” по адресу www.ziyonet.uz.

**Официальные
оппоненты:**

Муминов Рамизулла Абдуллаевич
доктор физико-математических наук, профессор, академик

Власов Сергей Игоревич
доктор физико-математических наук, профессор

Ибрагимова Эльвира Меметовна
доктор физико-математических наук

**Ведущая
организация:**

**Ташкентский государственный технический
университет**

Защита диссертации состоится 29 декабря 2014 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета 16.07.2013.FM.11.01 при Институте ядерной физики и Национальном университете Узбекистана (Адрес: 100214, г. Ташкент, поселок Улугбек, ИЯФ; тел.: (99871)150-30-70; факс: (99871)150-30-80; e-mail: info@inp.uz).

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ядерной физики (регистрационный номер 01-14). Адрес: 100214, г. Ташкент, поселок Улугбек, ИЯФ; тел. (99871) 289-31-19.

Автореферат диссертации разослан 28 ноября 2014 г.
(протокол рассылки № 1 от 28 ноября 2014 года).

У. С. Салихбаев

Председатель Научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук д.ф.-м.н., профессор

Р. Ярмухамедов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук д.ф.-м.н., профессор

И. Хидиров

Председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению ученой степени доктора наук
д.ф.-м.н., профессор

АННОТАЦИЯ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность и востребованность темы диссертации. Силикатное стекло является одним из наиболее интересных материалов, используемых человеком с древнейших времен. Несмотря на широкое применение в науке, технике и быту, в физике стекла имеется ряд фундаментальных проблем. Например, как известно в науке, строение вещества (структура, взаимное расположение атомов в пространстве) оказывает существенное влияние на его физические свойства. Однако строение стекла, хотя и предложено множество моделей, в течение почти века является предметом споров ученых всего мира в результате того, что основные экспериментальные методы изучения строения кристаллических веществ (дифракция рентгеновских лучей, электронов и нейтронов) оказались недостаточно плодотворными вследствие отсутствия дальнего порядка и многокомпонентности наиболее распространенных и интересных типов стекла. Степень применимости модели энергетических зон и связанных с ней представлений (эффективная масса, подвижность носителей заряда) в стеклах также требует обоснования в каждом конкретном случае.

Исследование электрических свойств силикатного стекла, легированного оксидами переходных металлов (в частности, RuO_2), – функциональной основы толсто пленочных резисторов, широко используемых в последние годы в электронных приборах, выдвинуло дополнительные физические проблемы. В частности, было установлено, что температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ при низких температурах ($T < 50$ К) не похожа на наблюдаемые зависимости ни в кристаллических полупроводниках (активационный закон $\ln \rho \sim T^{-1}$), ни в аморфных веществах (закон Мотта $\ln \rho \sim T^{0,25}$). Минимум $\rho(T)$, наблюдаемый при промежуточных температурах, не соответствует ни одному из существующих физических представлений. За минимумом следует металлическая проводимость ($\rho \sim T$ или $\rho \sim T^2$), противоречащая представлениям о стекле как о диэлектрике с шириной запрещенной зоны более 3 эВ.

Термоэлектрический эффект в различных материалах и структурах представляет интерес как с точки фундаментальных физических процессов, так и в плане практического применения термоэлектрических преобразователей (для получения электрической энергии от возобновляемых источников, утилизации энергетических отходов, охлаждения и нагрева). Термоэлектрические эффекты могут дать сведения о плотности энергетических состояний электронов, о скрытых структурных (фазовых) переходах, состоянии электронной подсистемы, электрон-фоонных взаимодействиях. Для практических целей важна термоэлектрическая добротность материала $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, определяемая электропроводностью σ , теплопроводностью κ и коэффициентом термоэдс (коэффициент Зеебека) S . Здесь T – рабочая температура термопреобразователя. Для широкого применения термоэлек-

трических преобразователей требуются материалы с $ZT > 2$ в интервале температур 500–1000 К.

Однако в настоящее время термоэлектрические свойства легированного силикатного стекла почти не изучены, несмотря на то, что его низкая теплопроводность ($\kappa \approx 0,5\text{--}1$ Вт/(м·К)) и высокая электропроводность ($\sigma \approx 400\text{--}4000$ Ом⁻¹·м⁻¹) могут обеспечить существенное повышение ZT .

Поэтому выяснение физических механизмов переноса заряда и генерации термоэдс в легированных стеклах на основе сочетания экспериментальных и теоретических методов и расширения границ исследований, установление связи этих явлений с составом и особенностями структуры стекла в широком диапазоне внешних воздействий являются актуальной научной проблемой физики стеклообразного состояния и в создании материалов с высокой термоэлектрической добротностью из доступного и безопасного сырья.

За годы независимости в Республике Узбекистан создана законодательная база для обеспечения энергетической безопасности и использования альтернативных источников энергии, осуществлен ряд практических мер. В их числе – Указ Президента Республики Узбекистан УП-4512 «О мерах по дальнейшему развитию альтернативных источников энергии» от 1 марта 2013 г. и Постановление Президента Республики Узбекистан ПП-1929 от 1 марта 2013 г. «О создании Международного института солнечной энергии», Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан №265 от 25 сентября 2013 г. «О мерах по организации деятельности Международного института солнечной энергии», договоренность компаний «Узбекэнерго» и Suntech Power (КНР) о создании в свободной индустриально-экономической зоне «Навои» совместного предприятия по выпуску фотоэлектрических панелей мощностью 100 МВт на основе новейших технологий, намеченное строительство в Самаркандской области солнечной станции мощностью 100 МВт с привлечением кредитных ресурсов Азиатского банка развития.

Настоящее исследование направлено на реализацию положений «Национальной концепции Республики Узбекистан по возобновляемым источникам энергии» (одобренной Сенатом Олий Мажлиса Республики Узбекистан в октябре 2008 г.) путем создания новых термоэлектрических материалов. Углубление исследований по созданию новых и дешевых термоэлектрических материалов, позволяющих повысить эффективность устройств преобразования энергии возобновляемых источников, и утилизации энергетических отходов является важным фактором, определяющим востребованность темы диссертации.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий: 2. Энергетика, энерго- и ресурсосбережение; 3. Развитие использования возобновляемых источников энергии.

Обзор международных научных исследований по теме диссертации.

Электропроводность и связанные с нею свойства легированного силикатного стекла (тензочувствительность, чувствительность к химическим воздействиям), влияние температуры и магнитного поля на эти свойства исследованы учеными из США, Японии, Германии, Швейцарии, Италии, Великобритании, России, Китая, Южной Кореи, Украины, Польши и других стран и достигнуты в этом определенные успехи.

Резисторы и резистивные схемы из легированного силикатного стекла изготавливаются рядом компаний во всем мире в массовых количествах, а пасты для этих изделий производятся десятками компаний, такими как DuPont, Heraeus-Cermallooy Inc, ESL, RCA Corporation, ОАО «НИИЭМП» (Пенза, Россия), ООО «Элма-Пасты» (Зеленоград, Россия).

Аналитическое изучение статей, опубликованных в авторитетных международных журналах, таких как «Physical Review B», «Journal of Applied Physics», «Thin Solid Films», «Physica B», «Physica Status Solidi (b)», «Journal of Physics D: Applied Physics», «Advances in Physics Theories and Applications», «Журнал технической физики», «Письма в журнал технической физики» и др., показало, что предложенные разнообразные модели и механизмы не могут последовательно и удовлетворительно объяснить экспериментально наблюдаемые свойства легированного силикатного стекла, в частности, температурную зависимость сопротивления и коэффициента термоэдс, влияние на эти свойства магнитного поля, состава стекла и процесса изготовления. Структура легированного стекла рассматривается только в микромасштабе (характерные размеры около 1 мкм) и основное внимание уделяется остаткам частиц лигатуры. Термоэлектрические свойства легированного силикатного стекла почти не изучены. Как было установлено, основная причина такого положения заключается в том, что не учитываются состав и строение стекла, электронные процессы в нем, в частности, процессы, обусловленные легированием.

В анализированных статьях подчеркиваются актуальность и востребованность исследования электропроводности и генерации термоэдс в легированном стекле, выяснения физических механизмов этих свойств.

Наряду с этим в последние годы исследователи во всем мире проявляют усиленный интерес к термоэлектрическим свойствам оксидных материалов разных составов, так как эти материалы широко распространены, безопасны для окружающей среды, дешевы и являются привлекательными для термоэлектрических преобразователей, используемых при получении электрической энергии от возобновляемых источников и утилизации энергетических отходов. В свою очередь, это играет важную роль в устранении дефицита энергии и защите окружающей среды.

Степень изученности проблемы. Несмотря на то, что в мировом масштабе учеными выполнен большой объем исследований электропроводности легированных стекол, ряд фундаментальных проблем остался не решенным, в том числе:

связь электропроводности и коэффициента термоэдс с составом стекла и условиями легирования;

природа аномально резкого роста удельного сопротивления до 10 раз и коэффициента термоэдс до 100 раз (в зависимости от состава стекла) при температурах выше 700 К;

несоответствие минимума $\rho(T)$ и следующего за ним металлического участка ($\rho \sim T$ или $\rho \sim T^2$) ни одному из существующих физических механизмов электропроводности конденсированной среды.

Следует отметить, что предложен ряд механизмов электропроводности (эффективной среды, протекания, прыжковый, туннельно-барьерный, аморфного полупроводника, их комбинации) для объяснения температурной зависимости $\rho(T)$ легированного стекла. И хотя эти модели основаны на существенно отличающихся физических явлениях, однако удовлетворительного соответствия эксперименту не было достигнуто. В недостаточной степени исследованы и термоэлектрические свойства легированного силикатного стекла: известна лишь одна статья, посвященная измерению коэффициента термоэдс в интервале температур $190 \text{ К} < T < 450 \text{ К}$, что не позволяет дать оценку его практических возможностей как термоэлектрического материала.

Результаты исследований имеют большой разброс (до нескольких порядков величины) в научной интерпретации проблемы и даже противоречивы, что требует более глубоких научных исследований для выяснения физических механизмов электропроводности и генерации термоэдс в легированном силикатном стекле с целью создания на его основе термоэлектрических материалов. К тому же отсутствуют достаточно обоснованные способы экспериментального подтверждения либо опровержения теоретических представлений о структуре стекла, что ограничивает наши возможности изучения стеклообразного состояния.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ отражена в следующих проектах:

гранты Фонда поддержки фундаментальных исследований АН РУз №55-08 «Изучение закономерностей термоэлектрических явлений в силикатных стеклах, легированных оксидами железа и марганца» (2008 – 2009), № 27-10 «Изучение влияния некоторых оксидов на зарядовое состояние ионов железа и марганца в легированных силикатных стеклах» (2010 – 2011), № 14-12 «Изучение влияния некоторых элементов на плотность состояний в легированных силикатных стеклах для термоэлектрических преобразователей» (2012–2013).

Целью исследования является выяснение физических механизмов, определяющих электропроводность и коэффициент термоэдс в силикатном стекле, легированном оксидами $3d$ - и $4d$ -металлов, связи этих свойств с составом стекла и легатуры, с условиями синтеза для создания научных основ синтеза эффективных термоэлектрических материалов.

Для достижения цели сформулированы следующие **задачи исследования**:

изучить диффузию лигатуры (RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ и PbRuO_3) в стекло и влияние процесса диффузии на проводимость легированного стекла;

оценить параметры переноса заряда (концентрацию, подвижность и эффективную массу свободных носителей заряда) и правомерность применения модели энергетических зон в легированном стекле;

моделировать основные физические процессы в легированном стекле, которые могут оказать влияние на электропроводность и термоэдс (диффузию атомов лигатуры, динамику примесной подзоны, локализацию носителей заряда в созданных нанокристаллами потенциальных ямах);

изучить связь изменений состава и структуры стекла, продолжительности и температуры легирования с проводимостью и термоэлектрическими свойствами легированного стекла;

оценить термоэлектрические свойства (коэффициент термоэдс, электропроводность, теплопроводность) легированного стекла и пути повышения эффективности термоэлектрического преобразователя из легированного стекла.

Объектом исследования является свинцово-силикатное стекло $2\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$ (С71-К), легированное оксидами металлов (в основном, RuO_2), при изменении уровня легирования от 2 до 60 масс. %, температуры легирования – от 723 до 1223 К и продолжительности процесса – от 120 до 1800 с.

Предмет исследования – закономерности, связывающие электропроводность, теплопроводность и термоэлектрическую эффективность с составом и структурными особенностями стекла, а также с условиями и уровнем легирования.

Методы исследования. Измерение электропроводности на постоянном токе и термоэдс легированного стекла в широком диапазоне температур (77–1273 К), использование оптических и инфракрасных (ИК) спектров, дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов, электронного микронзондового анализа, изучение структуры лигатуры и стекла методами дифракции рентгеновских лучей и EXAFS до и после легирования, моделирование процессов диффузии атомов лигатуры в стекло и движения примесной подзоны при изменении температуры.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

обнаружено новое физическое явление в силикатных стеклах – резкое возрастание удельного сопротивления и коэффициента термоэдс (до 10 и 100 раз соответственно в зависимости от состава стекла) при $T > 1000$ К;

экспериментально доказаны существование нанокристаллов с размерами в 1–2 нм в силикатном стекле и структурные переходы в них при высоких температурах;

предложен диффузионный механизм образования уровней (путей) протекания заряда в легированном стекле, подтвержденный экспериментально;

показано, что снижение порога протекания или его исчезновение в легированном стекле является результатом совместного действия законов диффузии и протекания;

обосновано влияние состава стекла и типа лигатуры, температуры и продолжительности легирования на порог протекания и величину электропроводности, как следствие образования диффузионной зоны вокруг частиц лигатуры и повышения электропроводности самого стекла от $\sigma \approx 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $40\text{--}400 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в этой зоне;

предложен и экспериментально обоснован механизм проводимости легированного стекла, объясняющий температурную зависимость проводимости в интервале $0,015\text{--}1123 \text{ К}$ сочетанием примесной подзоны с нанокристаллами силикатов в стекле; установлена роль электрон-фононного взаимодействия в этих процессах;

обосновано появление минимума удельного сопротивления как результат слияния примесной зоны с валентной зоной стекла и последующего «металлического» состояния $\rho \sim T$ или $\rho \sim T^2$ в легированном стекле при $T \approx 77\text{--}700 \text{ К}$ как следствие преобладания рассеяния носителей заряда на фононах или друг на друге;

показано, что электропроводность $40\text{--}400 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, теплопроводность $0,5\text{--}1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и коэффициент термоэдс $1,1 \text{ мВ/К}$ в области $800\text{--}1000 \text{ К}$ приводят к повышенной термоэлектрической эффективности легированного стекла.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

подготовлена научная база для создания перспективных эффективных и дешевых термоэлектрических материалов из легированного стекла, которые производятся из доступного, безопасного сырья и могут быть использованы в термоэлектрических преобразователях для гелиоэнергетики и утилизации энергетических отходов.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что тщательно проанализированы условия эксперимента, выбраны современные методы исследования и измерительные приборы с высокой точностью, тщательно обработаны результаты экспериментов; выводы согласуются с основными положениями теоретических работ, посвященных диффузии атомов в твердых телах, модели энергетических зон, локализации носителей заряда и структурным переходам в кристаллах, стеклообразному состоянию, и не противоречат существующим представлениям физики конденсированного состояния и термоэлектрических явлений.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Экспериментальное подтверждение представлений о структуре стекла (существование нанокристаллов с размерами в $1\text{--}2 \text{ нм}$) и физические механизмы, разработанные в результате исследований (формирование уровней протекания вследствие диффузии, электропроводности), обогащают наше понимание природы электронных процессов, происходящих в легированном стекле, а также влияния различных технологических факторов на эти явления, способствуя

углублению научных исследований свойств легированного стекла. Наряду с этим они указывают пути повышения проводимости и коэффициента термоэдс легированного стекла при сохранении низкой теплопроводности, что представляет интерес для создания эффективных термоэлектрических материалов.

Практическая значимость диссертации заключается в том, что новые термоэлектрические материалы из легированного стекла, которые созданы и будут создаваться в результате этих исследований, основываются на доступном, дешевом и безопасном сырье и откроют широкие возможности для удовлетворения энергетических потребностей нашей республики.

Внедрение результатов исследования. Научные результаты по транспортным и термоэлектрическим свойствам легированного стекла использованы в проектах государственных научно-технических программ П-10.17 «Исследование и разработка способов преобразования электрических сигналов в дискретных плоскопараллельных структурах. Создание основ функциональной электроники и разработка измерительных и функционально-преобразуемых решающих устройств на их основе» (2003–2005), А-13.185 «Разработка интеллектуальных датчиков с гальванической развязкой по цепям измерения» (2006–2008).

Апробация работы. Результаты исследований апробированы на 16 научно-практических конференциях, в том числе на 7 Международных: MRS Fall Meeting (Pittsburg, 1994; Boston, 1995), I Международной конференции «Новые материалы и приборы» (Ташкент, 1994), 7-ISAM (Islamabad, 2001), FAEM-2004 (Lahore, 2004), FAEM-2006 (Lahore, 2006), E-MRS Spring and Bilateral Meeting (Nice, France, 2011) и 9 Республиканских: UzPEC-3 (Tashkent, 2002), «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» (Ташкент, 2003; 2006; 2010), «Физика в Узбекистане» (Ташкент, 2005), «Инновация-2009» (Ташкент, 2009), «Инновация-2010» (Ташкент, 2010), а также представлены на Республиканской ярмарке инновационных идей, технологий и проектов (Ташкент, 2011–2012).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликованы 43 научные работы, из них 19 научных статей в журналах, в том числе 9 в международных журналах.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, 18 приложений. Работа содержит 187 страниц основного текста, включает 89 рисунков и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цели и задачи, выявлены объект и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования,

обоснована достоверность полученных результатов и раскрыта их теоретическая и практическая значимость.

В **первой главе** диссертации приведен анализ современного состояния исследований транспортных и термоэлектрических свойств легированного стекла и указаны области его применения.

Важной особенностью легированного стекла является температурная зависимость сопротивления $R(T)$, в которой условно можно выделить следующие три области (рис. 1): I – низкотемпературную (0,015–100 К), II – область обычных температур (100–600 К) и III – высокотемпературную (600–1200 К). В области I легированное стекло ведет себя почти как диэлектрик, в области средних температур II оно похоже на металл, а в высокотемпературной области III претерпевает структурные переходы, как сегнетоэлектрик. После завершения структурных переходов легированное стекло ведет себя как типичный полупроводник с шириной запрещенной зоны, зависящей от состава стекла, лигатуры и режима легирования. В этой области наблюдается высокое значение коэффициента термоэдс S (до 1,1 мВ/К).

Все известные из научной литературы исследования $R(T)$ легированного стекла проведены при $T \leq 573$ К (области I и II).

Третья область исследована только автором настоящей диссертации.

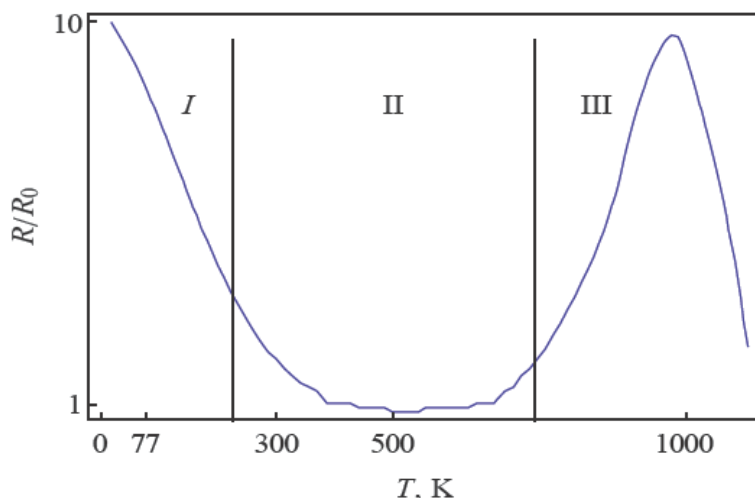


Рис. 1. Зависимость сопротивления легированного стекла от температуры (схематично)

Как показал анализ литературы, в области I часто

$$R(T) = A \exp(BT^\zeta) \quad (1)$$

с $0,4 \leq \zeta \leq 0,8$. Здесь A и B – некоторые постоянные, зависящие от состава стекла и лигатуры, а также от уровня легирования и технологических параметров. В области II наблюдается «загадочный» минимум.

Главным недостатком опубликованных исследований транспортных свойств легированного стекла было игнорирование роли стекла как равноправного участника процесса переноса заряда наряду с частицами лигатуры, достаточно равномерно распределенными в стекле с расстоянием между ними 1–2 мкм. При этом стеклу отводилась пассивная роль изолирующей матрицы, механически скрепляющей частицы лигатуры. Последние как бы создавали проводящие цепочки от одного контакта до другого (бесконечный кластер), по которым протекал электрический ток (теория протекания). Однако экспериментальный порог протекания (1–10 об.% или ниже) зачастую оказывался существенно ниже теоретического (16 об. %), а то и вовсе отсутствовал.

Поэтому возникало расхождение между физической моделью транспортных явлений в легированном стекле и экспериментальными результатами. В частности, было выяснено, что закон Мотта для электропроводности в обобщенном виде

$$\sigma(T) = AT^n \exp[-(T_0 / T)^m] \quad (2)$$

дает хорошее совпадение с одними и теми же экспериментальными данными при разных значениях m , взятых из интервала от 0,2 до 0,55, если соответствующим образом подобрать n из интервала от -7,5 до 2,75.

Здесь

σ – проводимость образца легированного стекла;

T – температура измерения,

T_0 – некоторая характеристическая температура.

К тому же оценки дают для T_0 величину порядка 10^6 – 10^8 К, физический смысл которой не ясен, а некоторые параметры прыжковой проводимости, оцененные из экспериментальных результатов по формуле (1) при $m = 1/4$, оказались далеки от реальных значений. Например, радиус локализации электронов a_0 для легированного стекла с $\rho = 1,5$ кОм·см, согласно (1), оказался равным 2 мкм, тогда как диаметр частиц лигатуры был на порядок меньше, а среднее расстояние между частицами лигатуры – около 1,5 мкм. В связи с этим не ясно, где и как локализованы электроны в легированном стекле. Кроме того, в этой модели невозможно установить связь уровня легирования с величиной проводимости, имеющей пороговый характер.

Что касается термоэлектрических свойств легированного стекла, то о них известно только следующее: знак коэффициента термоэдс положителен и при промежуточных (100–400 К) температурах его величина близка к металлам (10–20 мкВ/К).

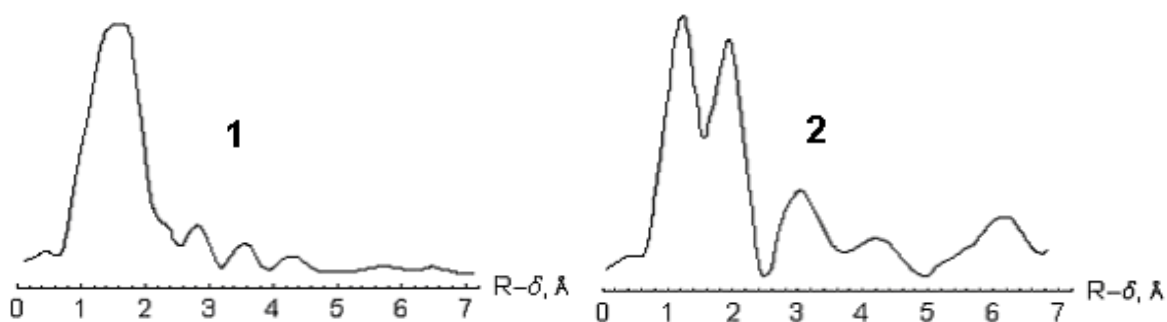
Во **второй главе** диссертации приведены обзор основных представлений о структуре силикатного стекла и результаты выполненных диссертантом исследований структурных изменений в свинцово-силикатном стекле разных составов, используемых в легированном стекле. Для исследования изменений структуры стекла использованы рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, а также методы EXAFS, ДТА и ТГА.

Согласно термограммам процесса варки стекла, основные топохимические реакции завершаются до 1000–1100 К, далее идет процесс диффузионного выравнивания состава стекла.

Исследованные стекла являются рентгеноаморфными, а размеры кристаллитов (нанокристаллов) не превышают 10–20 Å. При этом положение основного гало (3,3 Å) указывает на преобладание в стекле силикатов свинца и реликтов кварца (кристобалит).

ИК-спектры большого числа образцов простейшего свинцово-силикатного стекла С71-К состава $2\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$ обнаружили вариации длин связей Pb–O и координационного многогранника атомов Pb, а также образование силикатов свинца различных составов.

Функции радиального распределения (ФРР), вычисленные из спектров EXAFS, показали (рис. 2), что изменение координации атомов свинца в стекле от октаэдрической к смешанной тетраэдро-октаэдрической приводит к снижению ρ легированного стекла, а dp/dT становится отрицательнее, т.е. происходит некоторое ухудшение свойств легированного стекла (с точки зрения требований к толсто пленочным резисторам – желательно иметь $dp/dT = 0$).



1 – «качественное» стекло; 2 – «некачественное» стекло

Рис. 2. Функции радиального распределения вокруг атомов свинца в стекле С71-К, вычисленные из спектров EXAFS

Электронно-микронзондовый анализ показал неоднородное распределение атомов Si, Pb и Al с размерами областей повышенного содержания элементов не более 1 мкм (предельное разрешение микроанализатора CAMECA MS-46). Al переходит в стекло из тигля в процессе варки в количестве 2–3 масс.% или вводится преднамеренно для предотвращения кристаллизации.

На основании анализа особенностей структуры свинцово-силикатных стекол автором была предложена модель минимальных структурных образований в стекле С71-К, составленная из $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров и удовлетворяющая требованию насыщения валентных связей. Это минимальное образование (рис. 3) состоит из трехчленных колец $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -тетраэдров, объединенных в подобие призмы, в которой имеется канал диаметром около 3–5 Å. Длина

такой призмы равна $10,56 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с результатами Р. Н. Gaskell. Такие каналы способствуют диффузии атомов лигатуры в легированном стекле, а сами образования могут претерпевать структурные переходы. В принципе ограничений на число тетраэдров в таком кольце нет: кольца могут быть четырех-, пяти- и шестичленные. В свою очередь такие призмы, ориентированные случайным образом и связанные между собой вершинными атомами кислорода либо непосредственно, либо через атомы-модификаторы (например, свинца), создают силикатный каркас стекла.

В третьей главе диссертации изложены результаты изучения структуры и свойств простейшего легирующего оксида RuO_2 со структурой рутила, чаще всего используемого в качестве лигатуры, а также приведены сведения об электрических свойствах некоторых других оксидных соединений. Имеющиеся в научной литературе сведения об электрических свойствах RuO_2 довольно противоречивы. По данным одних исследователей, проводимость полупроводниковая, а по мнению других – металлическая. При этом почти все исследования механизма проводимости легированного стекла исходили из металлического характера проводимости RuO_2 .

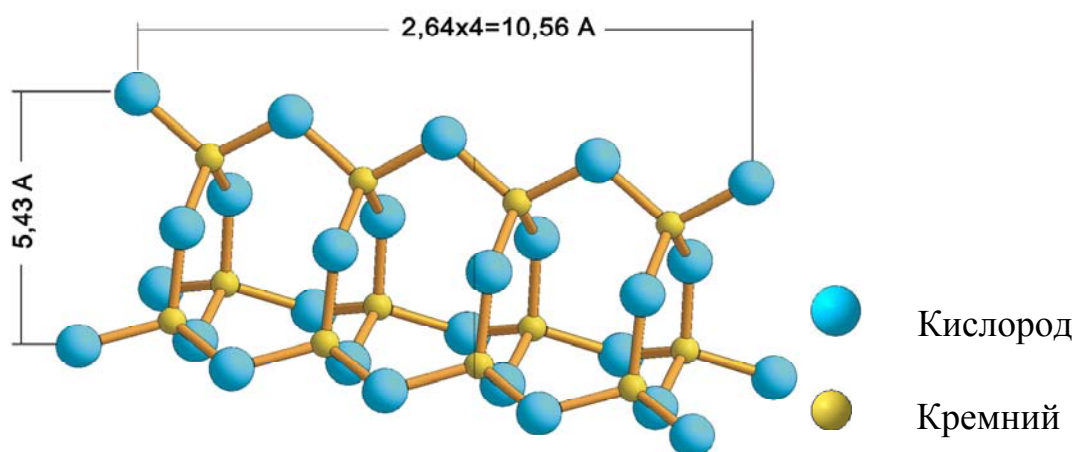


Рис. 3. Тригональная призма кремнекислородных тетраэдров

Изучение рентгеновской дифракции, ИК-спектров и $\sigma(T)$ показало, что частицы порошка RuO_2 , получаемые термическим разложением гидрооксихлорида рутения Ru(OH)Cl_3 , имеют дефектную структуру и проявляют полупроводниковый характер проводимости (рис. 4).

Причем повышение температуры разложения Ru(OH)Cl_3 до 1273 K дает порошки, рентгенограммы которых наиболее близки к таковой эталона (карточка 21-1172 ASTM), а аморфная фаза практически отсутствует. Установлено влияние температуры разложения Ru(OH)Cl_3 на ρ и $d\rho/(pdT)$ легированного стекла (табл. 1).

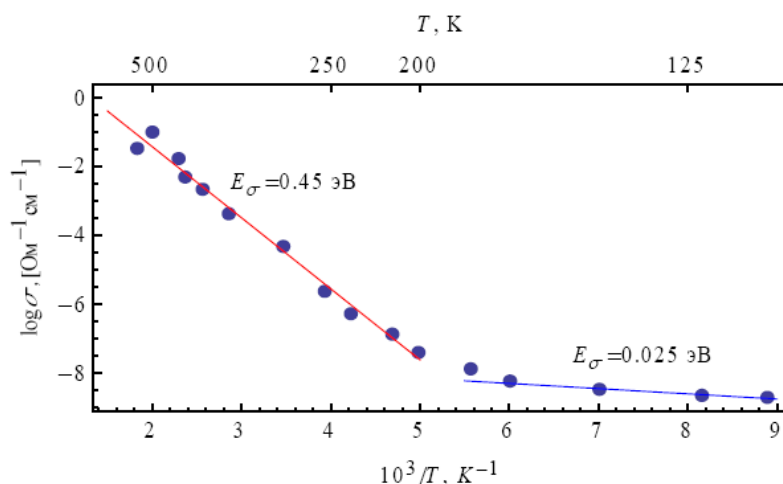


Рис. 4. Температурная зависимость проводимости таблеток порошка RuO₂

Изучение влияния типа лигатуры (SnO₂, CdO, Bi₂Ru₂O₇, PbRuO₃, YBCO – высокотемпературный сверхпроводник) и уровня легирования на величину проводимости легированного стекла, ее температурную зависимость и на порог протекания показало следующее. Величина проводимости легированного стекла не связана с проводимостью лигатуры, а предсказываемый теорией протекания пороговый характер зависимости проводимости легированного стекла от уровня легирования проявляется не во всех случаях. Это обусловлено, как будет показано в главе 5, диффузией лигатуры в стекло при спекании: чем ниже температура спекания, тем резче проявляется порог протекания. Чаще всего при спекании в стандартных условиях ($T_f = 1123$ К, $\tau = 10$ мин) в результате диффузии лигатуры в стекло весь объем образца подвергается достаточно однородному легированию и становится проводящим, и порог протекания смещается в область очень малого содержания лигатуры (низких уровней легирования), вплоть до единиц объемных процентов или меньше.

Таблица 1

Электрические свойства силикатного стекла, легированного RuO₂ с разной температурой синтеза

Стекло	Температура синтеза RuO ₂ , К	C_m , масс. %	ρ , Ом·см	TKC , 10^{-6} K^{-1}
C71-К	770	16	62	-276
C71-К	1100	16	12	-320
C75-К	770	16	0,54	+471
C75-К	1100	16	12	+282

Примечание: Остальные условия легирования одинаковы. Температурный коэффициент сопротивления $TKC = (\rho_1 - \rho_2)/(\rho_1(T_1 - T_2))$, где ρ_1 и ρ_2 – удельное сопротивление образца при температурах T_1 и T_2 . Обычно $T_1 = 400$ К, $T_2 = 213$ К.

Анализ спектров порошков RuO_2 в ближнем ИК-диапазоне показал, что в термически синтезированных порошках электромагнитная волна поглощается свободными носителями заряда, а в химически синтезированном порошке имеет место заметное поглощение колебаниями атомов.

В четвертой главе диссертации исследованы изменения структуры стекла, происходящие при легировании, их связь с проводимостью легированного стекла. По ИК-спектрам стекол изучено изменение относительного содержания структурных образований в стекле (островные, кольцевые, ленточные и каркасные силикаты) и степень их влияния на электрические свойства легированного стекла. Показано, что образование кольцевых силикатов приводит к понижению проводимости легированного стекла, а $dp(T)/dT$ становится отрицательнее.

Методом EXAFS установлено, что в процессе легирования меняются длины связей и координация атомов свинца и рутения в стекле (рис. 6,7: а, б – «качественное» стекло; в, г – «некачественное» стекло), становясь близкими в обоих образцах (ср. с рис. 2, а, б), что дополнительно подтверждает существенную роль диффузии лигатуры в формировании транспортных свойств легированного стекла.

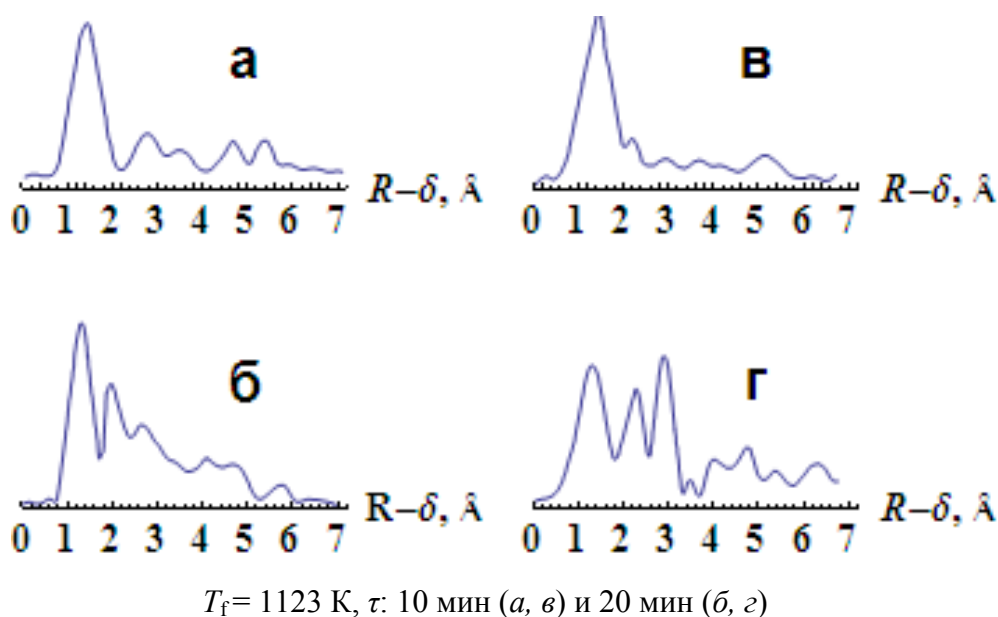
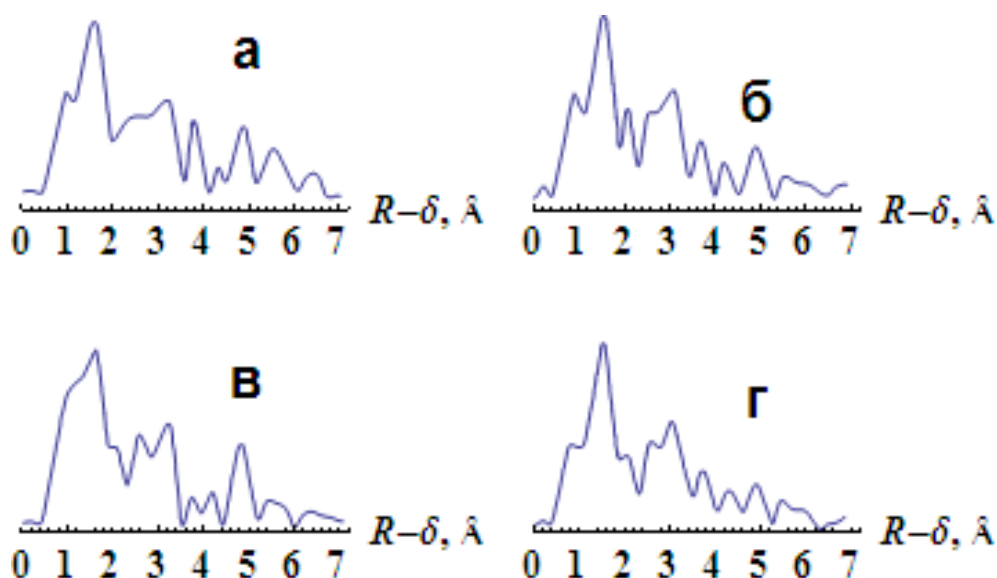


Рис. 5. Функции радиального распределения вокруг атомов свинца в легированном стекле: а, б – «качественном»; в, г – «некачественном»



$T_f = 1123$ К, τ : 10 мин (а, в) и 20 мин (б, г)

Рис. 6. Функции радиального распределения вокруг атомов рутения в легированном стекле: а, б – «качественном»; в, г – «некачественном»

В пятой главе диссертации исследован предложенный диссертантом диффузионный механизм формирования уровней протекания заряда в легированном стекле.

Одним из важных вопросов перколяционной теории транспортных свойств легированного стекла является механизм формирования уровней протекания. Существующие теории рассматривают эти уровни как априори заданные, определяемые только исходным соотношением объемов стекла и лигатуры, что не позволяет связать транспортные свойства легированного стекла с составом стекла и лигатуры, а также с режимом легирования.

Автором диссертации предложен диффузионный механизм формирования уровней протекания. Согласно этому механизму, при термообработке смеси порошков стекла и лигатуры происходит диффузия атомов лигатуры в размягченное стекло, и проводимость последнего возрастает на 16–18 порядков. Уровни протекания возникают вследствие перекрытия диффузионных зон, образующихся вокруг отдельных частиц лигатуры. Объем диффузионных зон может во много раз превысить объем V частиц лигатуры.

Исходя из основных выражений для электропроводности в области порога ($V = V_c$) в теории протекания

$$\sigma(V) = V_0^{-t} \sigma_0 (V - V_c)^t, \quad (3)$$

диффузионной длины $l = \sqrt{D\tau}$ и активационного характера диффузии $D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT_f)$, получены следующие выражения, связывающие длительность τ и температуру T_f процесса диффузии с электропроводностью легированного стекла:

$$\ln \left\{ \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} \left((\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V} \right)} - r \right\} = -\frac{E_a}{2kT} + \ln l_{d0}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{1}{D(T_f)} \left(\sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} \left[(\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V_0} \right]} - r \right)^2, \quad (5)$$

где V_0 – объем образца, приходящийся на одну частицу лигатуры;

σ_0 – электропроводность образца при $V = V_0$;

$V/V_0 = C$ – объемная доля лигатуры;

V_c – критический объем теории протекания (соответствует возникновению первого бесконечного кластера);

t – критический индекс, равный 1,7 для трехмерного случая,

ρ – удельное сопротивление образца;

r – радиус частиц лигатуры;

ρ_0 – удельное сопротивление образца в случае заполнения всего его объема легированным стеклом (единственный подгоночный параметр);

E_a – энергия активации процесса диффузии;

k – постоянная Больцмана;

$l_{d0} = \sqrt{D_0 \tau}$ – длина диффузии при $T_f \rightarrow \infty$;

$\sigma(V)$ – электропроводность образца при объемной доле лигатуры V/V_0 .

Сопоставление выражения (4) с экспериментальными данными из литературы и автора диссертации при разных T_f (рис. 7, 8) показало хорошее их согласие – коэффициент парной корреляции равен 0,963–0,998 для разных составов легированного стекла, приведенных в табл. 2. В этой же табл. 2 приведены значения коэффициента диффузии D_0 , энергии активации E_a и диффузионной длины l_{d0} , вычисленные из экспериментальных данных автора по формуле (5).

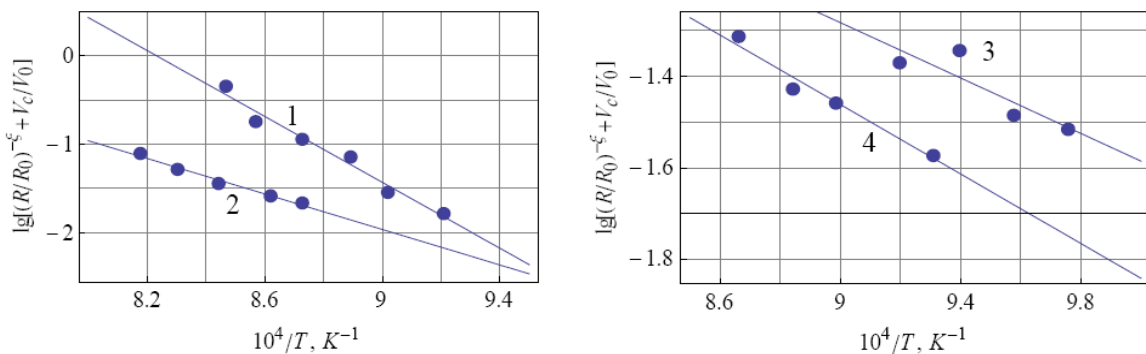
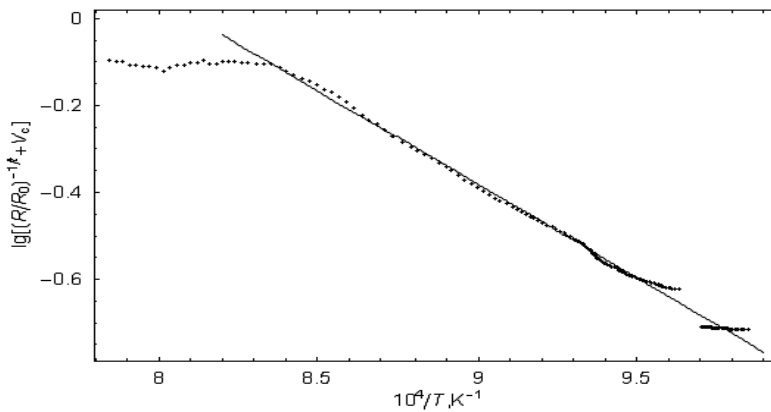


Рис. 7. Сопротивление легированного стекла как функция T_f при постоянном времени $\tau = 10$ мин (номера линий см. в табл. 2)



$R_0=4$ кОм; $t=1,7$; $V_c=0,16$. Точки – пересчитанные по (5) экспериментальные данные

Рис. 8. Зависимость сопротивления легированного стекла от температуры легирования

Вычисление D_0 и E_a по выражениям (4) и (5) из результатов измерений сопротивления стекла, легированного при разных температурах, является новым способом определения этих параметров.

Полученные величины E_a и D_0 находятся в разумном согласии с аналогичными данными для различных газов в силикатах, ионов калия и натрия в калиево-силикатном стекле, но существенно отличаются от таковых для атомов кислорода в CaO и, особенно, в Cr_2O_3 .

Длина диффузии лигатуры RuO_2 в стандартных условиях (см. табл. 2) в стекле Б-17М2 больше, чем среднее расстояние между частицами

$$L = d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6C}} = d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6} \left[1 + \frac{\gamma_d}{\gamma_g} \left(\frac{1}{C_m} - 1 \right) \right]}, \quad (6)$$

где d – диаметр частиц лигатуры;

C – объемная доля лигатуры;

γ_d – плотность лигатуры;

γ_g – плотность стекла;

C_m – массовая доля лигатуры.

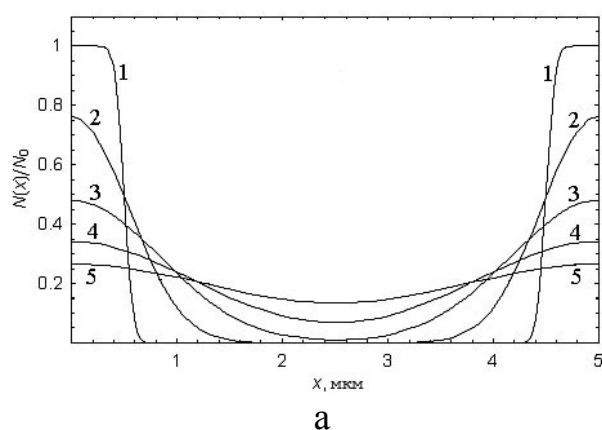
Здесь d определяется условиями синтеза исходного порошка, тогда как L задается и исходным порошком лигатуры, и объемным ее содержанием C , т.е. уровнем легирования. Для порошка RuO_2 с размерами частиц 0,5 мкм при $C = 20$ % имеем $L = 0,73$ мкм. Поэтому можно полагать, что образцы легированного стекла, содержащие RuO_2 , подвергаются равномерному диффузионному легированию. Однако в случае PbRuO_3 и $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ для перекрытия зон диффузии требуется почти в 200 раз большее время при $T_f=1123$ К, вследствие чего образцы легированного стекла имеют удельное сопротивление, которое больше на несколько порядков.

Таблица 2

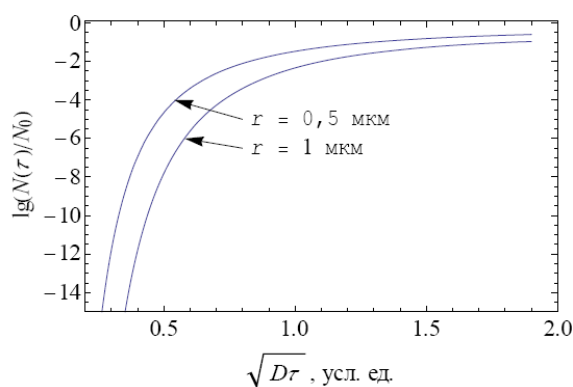
**Коэффициент, энергия активации диффузии и диффузионная
длина атомов лигатуры в свинцово-силикатных стеклах**

Образец легирован- ного стекла	Стекло	Состав легированного стекла, масс. %		Лигатура	E_a , эВ	D_0 , см ² /с	l_d при $T_f = 1123$ К, см
		стекло	лигату- ра				
1	Б-17М1	80	20	PbRuO ₃	1.08	$5.6 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2	Б-17М1	90	10	RuO ₂	0.624	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
3	Б-17М2	90	10	RuO ₂	0.194	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.13
4	Б-17М2	80	20	RuO ₂	0.212	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.17

Примечание: Составы стекол, масс. %: Б-17М1 – SiO₂ – 31, PbO – 67 и MnO₂ – 2;
Б-17М2 – SiO₂ – 29, PbO – 67 и BaO – 4.



а



б

$L = 5$ мкм, $D = 1$ мкм; цифры у кривых соответствуют продолжительности диффузии τ : $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$

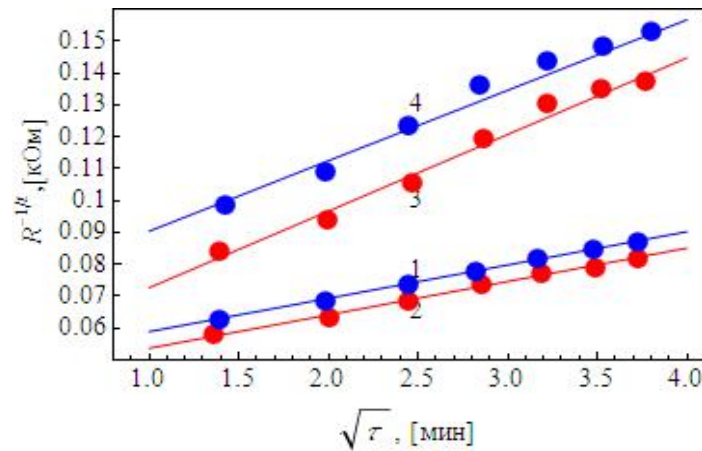
Рис. 9. Распределение концентрации атомов лигатуры между двумя частицами (а) и ее изменение в средней точке (б) в ходе легирования

Причина низкого коэффициента диффузии в случае PbRuO₃ и Bi₂Ru₂O₇ заключается в том, что атомы Pb и Bi, не участвующие в переносе заряда, занимают каналы (поры) в стекле (см. рис. 3) и препятствуют диффузии атомов Ru.

Моделирование процесса диффузии по уравнению Фика с учетом выражений (4) и (5) показало, что минимальная концентрация атомов лигатуры в средней точке между двумя частицами $N(\tau)$ сильно зависит от продолжительности τ диффузии (рис. 9), особенно на начальном участке, а также от r .

Принимая проводимость образца пропорциональной $N(\tau)$, результаты моделирования сопоставлены с экспериментальными данными и получено хорошее согласие (рис. 10).

В шестой главе диссертации изучены изменения структуры, проводимости и термоэда легированного стекла при высоких температурах. Здесь также использованы методы оптической, ИК- и EXAFS-спектроскопии, рассеяния рентгеновских лучей.



Скорость подъема температуры для линий 1 и 3 выше, чем для линий 2 и 4
Точки – пересчитанные по (3) экспериментальные данные
 T_f (К): 1070 (1, 2) и 1120 (3, 4)

Рис. 10. Зависимость сопротивления R легированного стекла от продолжительности легирования τ

Показано, что обнаруженные аномальные изменения (резкое возрастание) сопротивления $R(T)$ и коэффициента термоэда $S(T)$ легированного стекла при высоких температурах (рис. 11) обусловлены структурными превращениями в нанокристаллах силикатов, образующихся в процессе варки стекла и его легирования.

Выявленные изменения аналогичны изменениям $R(T)$ в сегнетоэлектриках, отличаясь только величиной. При изменении состава стекла или уровня легирования меняются температура максимума $R(T)$ и отношение R_M/R_0 (R_M и R_0 – величина сопротивления образца соответственно в максимуме и при 298 К). Отношение R_M/R_0 достигает наибольшего значения вблизи порога протекания. Результаты этих исследований были использованы при разработке высокостабильных высоковольтных делителей напряжения серий РДМ и РДС.

Перестройка структуры легированного стекла при высоких температурах подтверждена рентгенограммами, снятыми при комнатной температуре и при температурах, соответствующих (см.рис. 11, а) началу роста сопротивления, его максимуму и спаду до начального значения.

Из этих рентгенограмм были вычислены параметры элементарной ячейки RuO_2 . Оказалось, что температурная зависимость этих параметров различна для свободного порошка RuO_2 и для остатков RuO_2 в легированном стекле (рис. 12).

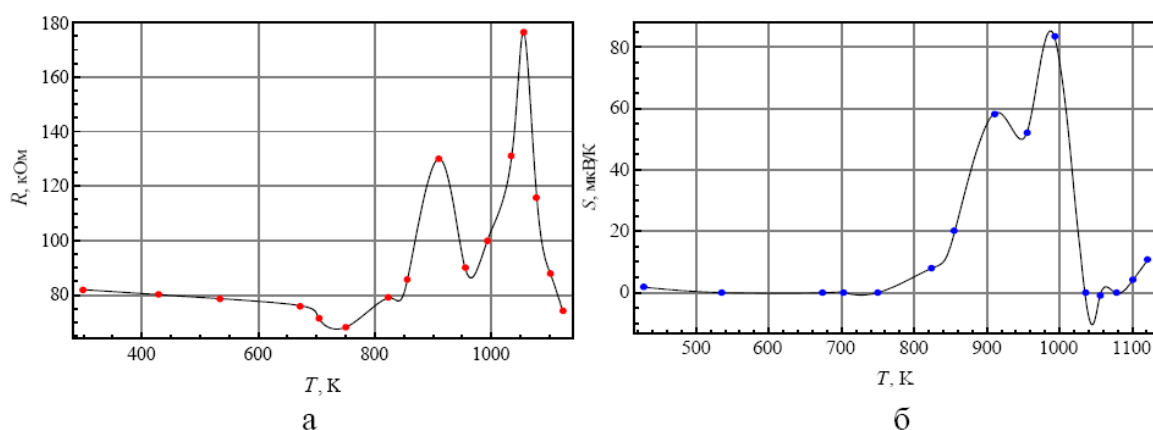


Рис. 11. Температурная зависимость сопротивления (а) и коэффициента термоэдс (б) легированного стекла

Следует отметить, что элементарная ячейка свободной RuO_2 , имеющая структуру рутила, при повышении температуры в направлении оси a расширяется, а в направлении оси c – сжимается (см. рис. 12,а).

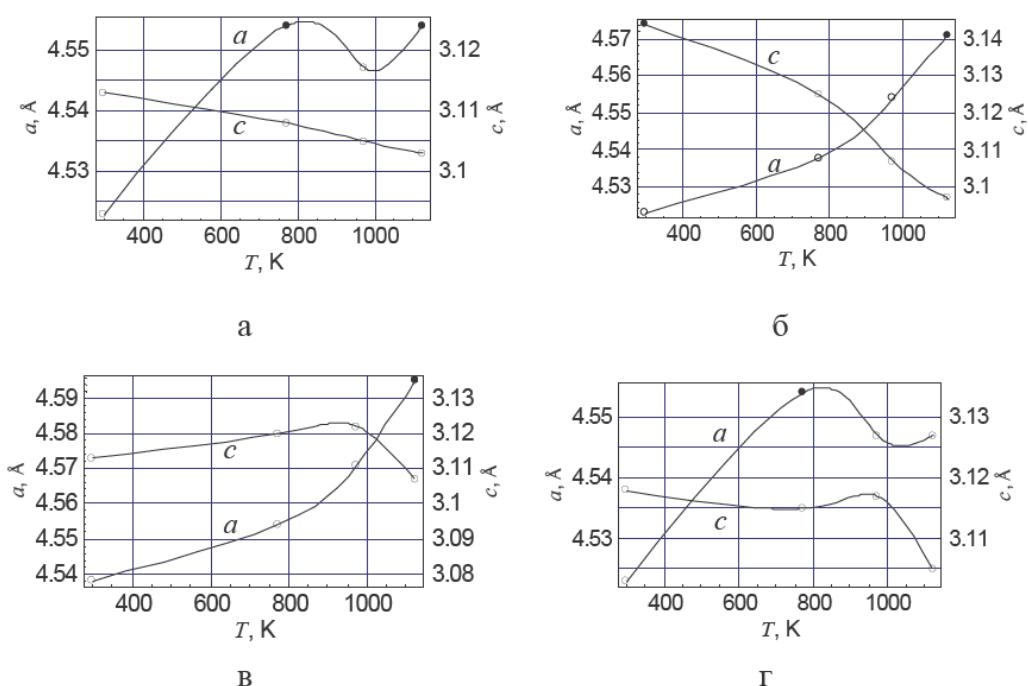


Рис. 12. Температурная зависимость постоянных решетки RuO_2 свободной (а), в легированном стекле на основе стекла С71-К (б), С71-К1 (в) и Б34Е (г) вдоль осей a и c

Коэффициент линейного теплового расширения RuO_2 вдоль оси a почти вдвое больше, чем у стекла С71-К, тогда как вдоль оси c – почти вдвое меньше. Поэтому остатки частиц RuO_2 в легированном стекле находятся в напряженном состоянии – вдоль оси a действуют сжимающие силы, вдоль оси c – растягивающие. Однако температурная зависимость параметров элементарной ячейки RuO_2 , вообще говоря, не соответствует резким

изменениям сопротивления и коэффициента термоэдс легированного стекла (сравните с рис. 11).

По ИК- и оптическим (электронным) спектрам RuO_2 и легированного стекла (рис. 13) оценена концентрация n свободных носителей заряда в них. При этом мы учли, что на ИК-спектрах RuO_2 (рис. 13, а, кривая 2) отсутствуют характерные линии поглощения, а на ИК-спектрах легированного стекла (рис. 13, а, кривая 4) имеются только полосы поглощения, обусловленные молекулярными колебаниями.

В связи с этим было предположено, что самая низкочастотная полоса поглощения в оптических спектрах как RuO_2 , так и легированного стекла (рис. 13, б, кривые 2 и 4) соответствует плазменному резонансу свободных носителей заряда с собственной частотой

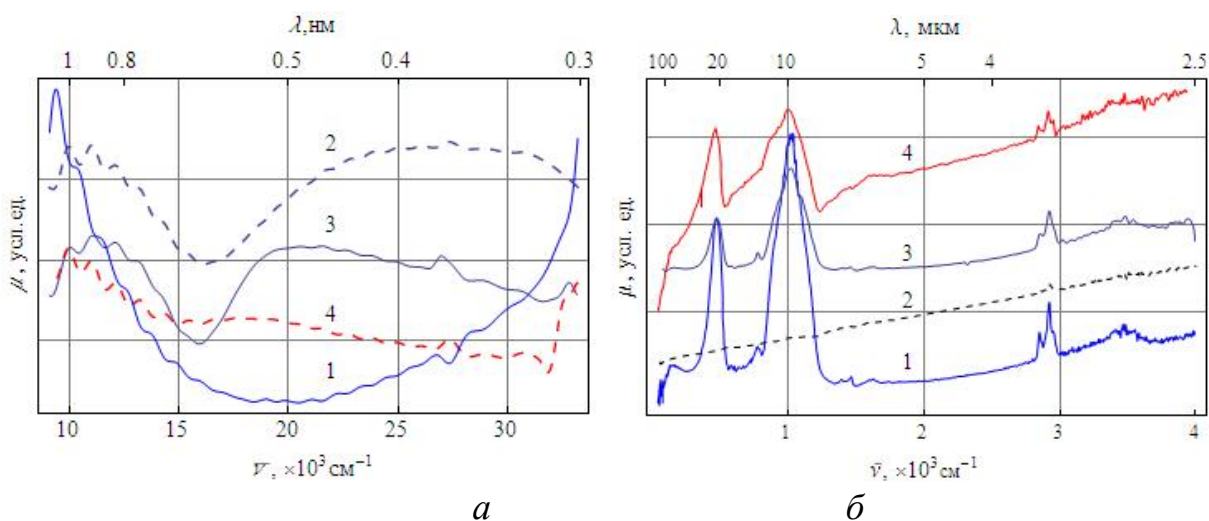
$$\omega_p = (ne^2/\epsilon_0\epsilon_l m_{\text{ef}})^{1/2}, \quad (7)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная;

ϵ_l – диэлектрическая проницаемость (относительная) атомного остова;

e – элементарный заряд;

m_{ef} – эффективная масса носителей заряда.



1 – стекло С71-К; 2 – RuO_2 ; 3 – их смеси до спекания; 4 – их смеси после спекания

Рис. 13. ИК- (а) и оптические (б) спектры порошков

В нашем случае (рассеяние света на совокупности частиц малого радиуса) отражением можно пренебречь, и коэффициент поглощения образца фактически будет равен $\mu \sim -\ln T$, где T – коэффициент пропускания (отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего).

Вычисление по формуле (7) показало, что газ свободных носителей заряда как в RuO_2 , так и в легированном стекле при комнатной температуре имеет высокую концентрацию ($n \approx 1,36 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $n \approx 1,01 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно) и вырожденный.

Хотя ИК-спектр RuO_2 (рис. 13,а, кривая 2) обусловлен поглощением на свободных носителях, однако, экспериментальная зависимость коэффициента поглощения от длины волны $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-0,08596}$ существенно слабее, чем $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-2}$, следующая из классической теории плазменных колебаний.

ИК- и оптический спектры механической смеси стекла С71-К и RuO_2 (рис. 13, кривые 3) являются простой суперпозицией соответствующих спектров стекла и RuO_2 , однако, термообработка в стандартных условиях (10 мин при 1123 К) резко меняет вид спектров (рис. 13, кривые 4): в ИК-области $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-0,06558}$, что еще слабее, чем для RuO_2 .

На электронных спектрах наблюдаются частые колебания малой амплитуды, обусловленные малыми размерами частиц в образцах, в соответствии с теорией Ми рассеяния электромагнитных волн на ультрадисперсных частицах.

Из величины удельного сопротивления, измеренного на постоянном токе, и определенной выше концентрации носителей заряда вычислена их эффективная масса, которая составляет около 330 массы свободного электрона. Последнее обстоятельство позволяет говорить о поляронном механизме проводимости легированного стекла, обусловленном высокой поляризуемостью атомов Рb.

На основании проведенных исследований предложена модель энергетических зон легированного стекла (рис. 14, где E_g – запрещенная зона стекла, E_G – щель между примесной подзоной и валентной зоной стекла, E_F – уровень Ферми), в которой валентная зона стекла образована расщеплением $2p$ -орбиталей кислорода и $6p$ -орбиталей свинца, а дно зоны проводимости образуется в результате расщепления $3s$ -орбиталей кислорода и $6d$ -орбиталей свинца. В результате возникает диэлектрик с запрещенной зоной $E_g \approx 3,3$ эВ.

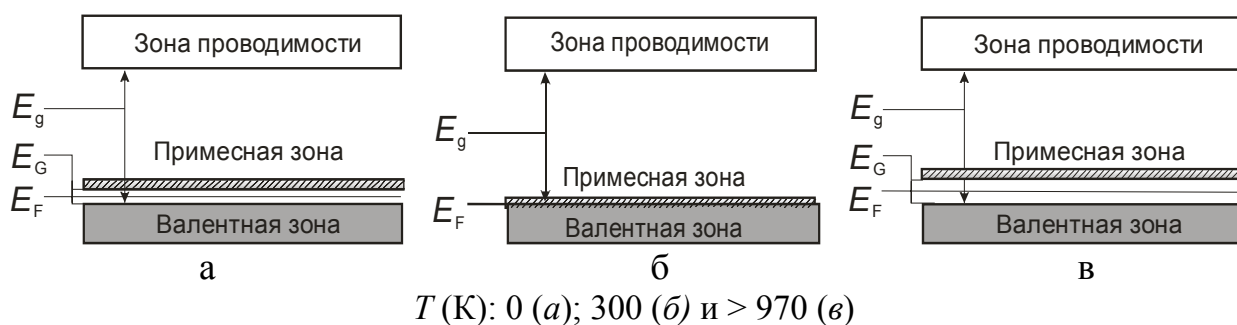


Рис. 14. Энергетические зоны в легированном стекле

Само же кварцевое стекло является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 7,76 эВ, в котором зона проводимости и валентная зона образованы соответственно расщеплением $3s$ - и $2p$ -орбиталей атома кислорода. Легирование стекла создает примесную подзону, образованную расщеплением $5s$ -состояний атома Ru (рис. 14, а). $6p$ -уровни свинца находятся на расстоянии 7,415 эВ под уровнем вакуума (первый потенциал ионизации), а $5s$ -уровни рутения – на 7,36 эВ ниже.

С учетом того, что проводимость легированного стекла слабо меняется в широком интервале температур, а фотопроводимость отсутствует вплоть до ультрафиолетового диапазона, когда начинаются переходы электронов из зоны валентной в зону проводимости, можно полагать следующее: примесная подзона рутения при комнатной температуре примыкает к потолку валентной зоны стекла или слегка перекрывается с нею (рис. 14, б). Тогда уровень Ферми E_F оказывается внутри валентной зоны стекла, газ свободных носителей имеет высокую концентрацию и вырожденный, что подтверждается ИК- и оптическими спектрами легированного стекла (см. рис. 13). Отсюда следует, что практически все состояния в примесной подзоне при комнатной температуре ионизованы, и ее ширину можно оценить величиной порядка 0,026 эВ или менее.

При гелиевых температурах между примесной подзоной и потолком валентной зоны существует энергетическая щель (см.рис. 14, а), ширина которой уменьшается с ростом температуры по закону

$$E_G(T) = E_{G0} - \xi \langle \hbar \omega \rangle [\text{cth}(\langle \hbar \omega \rangle / 2kT) - 1], \quad (8)$$

где E_{G0} – ширина щели при $T = 0$ К;

ξ – безразмерная константа электрон-фононной связи порядка единицы;

$\langle \hbar \omega \rangle$ – характеристическая энергия фононов, $\xi \langle \hbar \omega \rangle \sim 10^{-4}$ эВ;

$\hbar$ – постоянная Планка.

Существование в образце нанокристаллов, образующих потенциальные ямы и действующих как эффективные центры локализации (рис. 15), и температурная зависимость ширины энергетической щели (8) создают условия для прыжково-активационного механизма проводимости:

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{0.5} \exp\left[-\frac{1}{kT}(E_{G0} - \xi \langle \hbar \omega \rangle (\text{cth} \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{2kT} - 1))\right] + \sigma_1 T^{0.5} \exp[-(T_0 / T)^{0.25}]. \quad (9)$$

Поэтому в эксперименте часто наблюдается зависимость (1). Сравнение выражений (1) и (10) (рис. 16) показывает, что отличить их затруднительно.

Из выражения (10) видно, что при малой ширине щели E_{G0} возможно ее уменьшение до нуля с ростом температуры ($E_G = 0$), и при температуре образец приобретает «металлоподобные» свойства (частично заполненная валентная зона и постоянная концентрация свободных носителей):

$$T_{\text{met}} = \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k \ln(1 + 2\xi \langle \hbar \omega \rangle / E_{G0})}. \quad (10)$$

Тогда преобладающим механизмом изменения сопротивления с температурой станет рассеяние носителей на фононах, что приводит к «металлической» проводимости $R(T) \sim T$ или $R(T) \sim T^2$ и «загадочному»

минимуму $R(T)$ (рис. 17). Температура T_{met} зависит от уровня легирования и технологических режимов (т. е. от удельного сопротивления легированного стекла) и не всегда наблюдается.

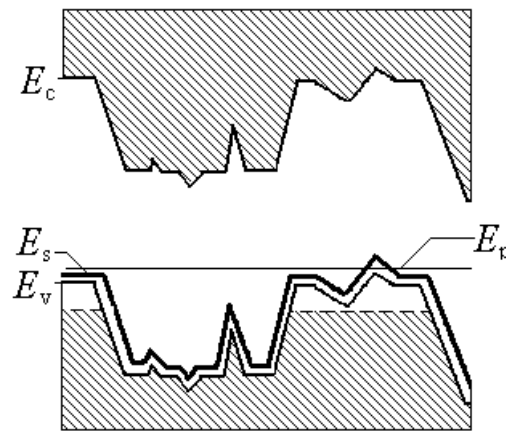
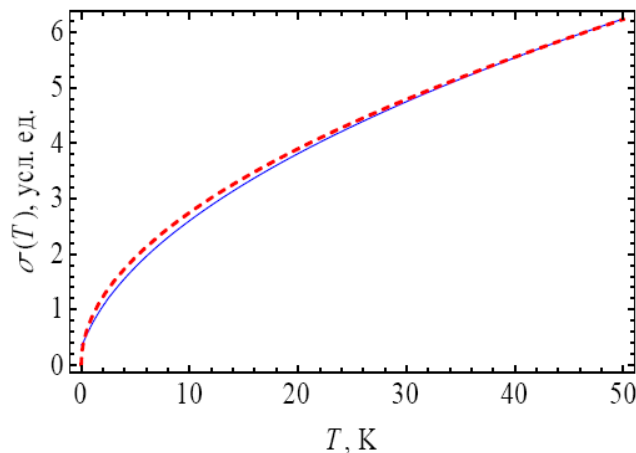


Рис. 15. Зонная картина легированного стекла (схематично). E_c и E_v – границы зоны проводимости и валентной зоны, E_s и E_p – примесная подзона и уровень протекания соответственно. Пунктирная линия – уровень заполнения ям захваченными носителями

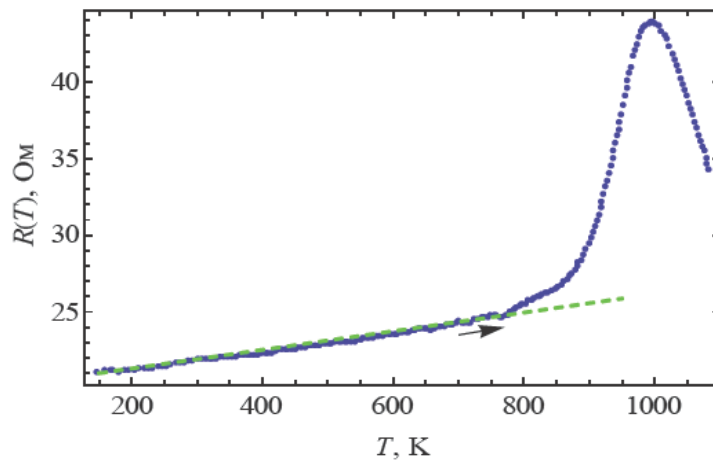


$\zeta = 0,7$, $E_{G0} = 0,66$ мэВ, $\xi = 5$, $\langle \hbar\omega \rangle = 22,5$ мэВ и $T_0 = 15000$ К

Рис. 16. Сравнение зависимостей (1) (сплошная линия) и (9) (пунктирная линия)

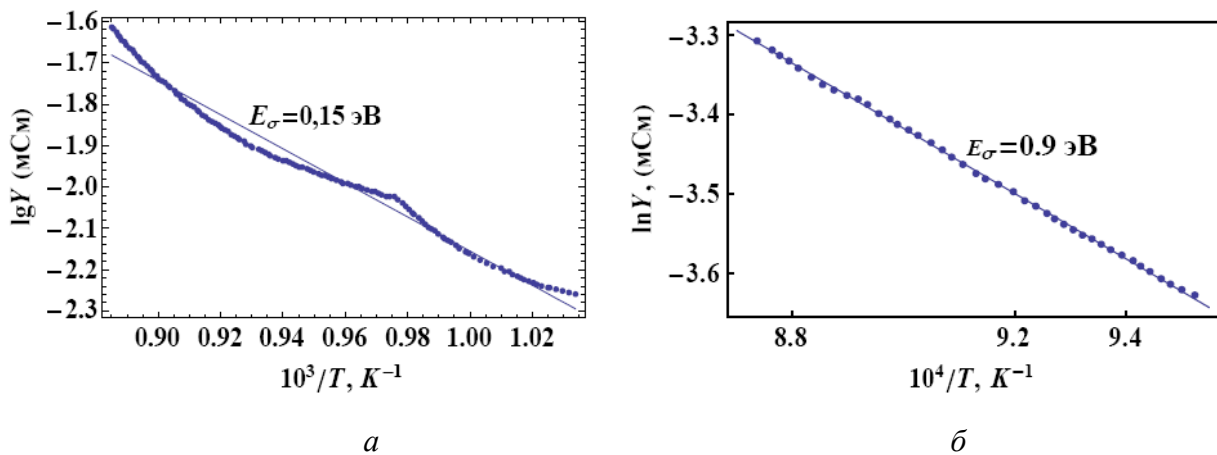
При высоких температурах ($T > 700$ К) из-за структурных превращений нанокристаллов силикатов в стекле объем элементарной ячейки реликтов кварца увеличивается на 6 %. При этом ширины зон уменьшаются (на 0,013 эВ при изменении постоянной решетки на 1 % для моносилцида кобальта), примесная подзона отщепляется от потолка валентной зоны (см.рис. 14,в). После завершения структурных превращений ($T > 950$ К) между потолком валентной зоны и примесной подзоной образуется энергетическая щель $E_c = E_G$. Теперь из-за снижения концентрации носителей вырождение

снимается, легированное стекло превратится в нормальный полупроводник с энергией активации проводимости E_σ , зависящей от состава легированного стекла и режима легирования (рис. 18).



Пунктирная линия – зависимость $R(T) = 6.0796 \cdot 10^{-3} T + 20.093$
 Состав стекла Б34Е (масс.%): SiO_2 – 27; PbO – 67; BaO – 4; MgO – 2

Рис. 17. Температурная зависимость сопротивления легированного стекла Б34Е с 20 масс.% RuO_2



Точки – эксперимент, линия – регрессия

Рис. 18. Температурная зависимость сопротивления легированного стекла С71-К (а) и Б34Е (б) после максимума (см. рис. 12)

Поскольку примесная подзона узкая, эффективная масса носителей заряда в ней будет большой:

$$m^* = \hbar^2 / (J a_0^2), \quad (11)$$

где J – ширина примесной подзоны;

a_0 – постоянная решетки (в оксидных стеклах a_0 можно считать примерно равной среднему расстоянию между катионами).

Оценка ширины примесной подзоны по этой формуле с эффективной массой $m_{\text{ef}} = 3,3 \cdot 10^2 m_0$, определенной из величины проводимости легированного стекла, дает $J = 23$ мэВ. Ясно, что при комнатной температуре все состояния в примесной подзоне такой ширины ионизованы, если расстояние от нее до ближайшей зоны не превышает kT .

Энергия активации проводимости легированного стекла по наклону температурной зависимости $R(T)$ легированного стекла после максимума (т. е. при $T > 950-970$ К, рис. 18), оказалась равной 0,05-1,5 эВ.

В случае стекол некоторых составов на зависимости $R(T)$ легированного стекла наблюдается небольшое отклонение от активационного закона (рис. 18, а), которое обусловлено, видимо, структурными превращениями каких-то силикатов, образовавшихся в небольших количествах и имеющих более высокую температуру структурных переходов (или плавления).

Предложенная модель энергетической зонной структуры легированного стекла позволяет объяснить на качественном уровне наблюдаемую температурную зависимость сопротивления легированного стекла во всем диапазоне от гелиевых температур до 1200 К (см.рис. 1), а также особенности температурной зависимости термоэдс (см.рис. 11).

В приложениях приведены основные параметры разработанных изделий, схема технологии изготовления образцов легированного стекла, составы исследованных стекол, формулы перевода массового содержания компонентов стекла в объемное и молярное, химическая технология синтеза порошка RuO_2 , кристаллическая решетка модификаций кварца, электрические свойства стекла разных варок, электрические свойства стекла с добавками Al_2O_3 , потенциалы ионизации и атомные радиусы некоторых элементов, характеристики использованных измерительных приборов, описание методик исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что легированное стекло становится проводящим вследствие диффузии атомов лигатуры в размягченное стекло, и порог протекания соответствует началу перекрытия зон диффузии, образующихся вокруг частиц лигатуры. Объем этих зон может быть существенно больше, чем объем самих частиц лигатуры, и зависит от параметров процесса легирования (температура и продолжительность), а также от состава стекла и лигатуры. Поэтому порог протекания может наблюдаться при очень малом содержании лигатуры (~ 1 % или, возможно, даже меньше, вместо 16 об. %, предсказываемых теорией протекания).

2. Методом EXAFS показано, что на проводимость легированного стекла оказывает существенное влияние локальная структура стекла, создаваемая в процессе варки, а именно – координация атомов свинца, меняющаяся в процессе легирования. Координация атомов рутения в легированном стекле

зависит как от структуры исходного стекла, так и от продолжительности процесса легирования.

3. Обнаружено аномальное возрастание сопротивления и термоэдс в легированном стекле в области температур 700–1000 К и показано, что оно является следствием структурных переходов в нанокристаллах силикатов свинца и реликтов кремнезема в стекле.

4. Определена нижняя граница концентрации носителей в легированном стекле (около 10^{20} см⁻³) и эффективная масса носителей заряда: $m_{\text{ef}} \approx 3.3 \cdot 10^2 m_0$. Это дает основание говорить о легированном стекле как о системе с поляронной проводимостью.

5. Показано, что легирование свинцово-силикатного стекла (диэлектриком с шириной запрещенной зоны около 3,3 эВ) создает примесную подзону шириной 0,026 эВ или менее, отделенную от потолка валентной зоны небольшой (0,01–0,02 эВ) щелью. При высоких температурах изменение структуры нанокристаллов силикатов отодвигает примесную подзону от валентной зоны, и после завершения этих изменений (при $T > 950$ –1000 К) образец превращается в полупроводник с энергией активации проводимости $E_g = 0,095$ до 1,5 эВ в зависимости от состава легированного стекла и уровня легирования.

6. Установлено, что $R(T)$ легированного стекла в интервале от гелиевых температур до 1200 К является следствием образования примесной подзоны и существования нанокристаллов. Нанокристаллы выступают как эффективные центры локализации свободных носителей заряда, и в легированном стекле при низких температурах одновременно действуют два механизма проводимости – активационный и прыжковый. Часто наблюдаемая в эксперименте зависимость $R(T) = A \exp(BT^\zeta)$ с $0,4 \leq \zeta \leq 0,8$ является следствием электрон-фононной связи, приводящей к изменению ширины щели с температурой.

7. Выявлен физический механизм металлической проводимости $\rho(T) \sim T$ или $\rho(T) \sim T^2$ легированного стекла вблизи комнатной температуры. Показано, что щель малой ширины между примесной подзоной и валентной зоной стекла может исчезнуть при повышении температуры, концентрация носителей в возникающей частично заполненной зоне постоянна (как в металлах), и рассеяние носителей будет основной причиной температурной зависимости проводимости.

8. Показано, что легированное силикатное стекло имеет высокую плотность электронных состояний в примесной подзоне и может быть эффективным и дешевым термоэлектрическим материалом с термоэлектрической добротностью ZT около 2 для преобразования энергии возобновляемых источников и утилизации энергетических отходов.

**SCIENTIFIC COUNCIL on AWARD of SCIENTIFIC DEGREE of
DOCTOR of SCIENCES 16.07.2013.FM.11.01 at the INSTITUTE of
NUCLEAR PHYSICS and NATIONAL UNIVERSITY of UZBEKISTAN**

INSTITUTE of NUCLEAR PHYSICS

ABDURAKHMANOV GULMURZA

**PECULIARITIES OF THE STRUCTURE AND TRANSPORT
PROPERTIES OF ALKALINE-FREE LEAD-SILICATE GLASSES DOPED
BY METAL OXIDES**

**01.04.07 - Condensed state physics
(physics and mathematics sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent – 2014

The subject of doctoral dissertation is registered under No 30.09.2014/B2014.5.FM154 at the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan.

Doctoral dissertation is carried out at the Institute of Power Engineering and Automation of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

The full text of doctoral dissertation is placed on web page of Scientific Council on award of scientific degree of doctor of sciences 16.07.2013.FM.11.01 at the Institute of Nuclear Physics of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan and National University of Uzbekistan at www.inp.uz.

Abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is placed on web page www.inp.uz and Information-educational portal "ZIYONET" at www.ziyonet.uz

**Official
opponents:**

Muminov Ramizulla Abdullaevich

doctor of sciences in physics and mathematics, professor,
academician

Vlasov Sergey Igorevich

doctor of sciences in physics and mathematics, professor

Ibragimova Elvira Memetovna

doctor of sciences in physics and mathematics

**Leading
organization:**

Tashkent State Technical University

Defense will take place 29 December 2014 at 10⁰⁰ at the meeting of scientific council 16.07.2013.FM.11.01 at Institute of Nuclear Physics of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan and National University of Uzbekistan. (Address: Ulugbek, Tashkent, tel.: (99871)150-30-70; fax: (99871)150-30-80; e-mail: info@inp.uz).

Doctoral dissertation can be reviewed in Information-resource centre at Institute of Nuclear Physics of Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (registration number 01-14). Address: 100214, Ulugbek, Tashkent, tel.: (99871) 289-31-18.

Abstract of dissertation sent out on 28 November 2014 year
(mailing report № 1 on 28 November 2014 year)

U.S.Salikhbaev

Chairman of scientific council on award of
scientific degree of doctor of sciences D.PhM.S.,
professor

R.Yarmukhamedov

Scientific secretary of scientific council on award of
scientific degree of doctor of sciences D.PhM.S., professor

I.Khidirov

Chairman of scientific seminar under scientific council
on award of scientific degree of doctor of sciences,
D.PhM.S., professor

ANNOTATION OF DOCTORAL DISSERTATION

Topicality and demand of the subject of dissertation. A silicate glass is one of the most interesting materials used by human from ancient times. Despite the wide scientific, technical and domestic use of glass, there are a number of fundamental problems in the glass physics. For example, essential effect of structure of matter (displacement of atoms in the space) on its properties is well known. But the glass structure is the subject of disputes of scientists around the world for about century although many models for it have been suggested. The situation is caused by inefficiency of main experimental investigation methods for crystal structure (diffraction of X-ray, electrons and neutrons) in the glass, which is not long-range ordered and has multi-component character in most interesting and widespread types of glasses. Applicability of the energy band models and following conceptions (effective mass and mobility of charge carriers) for the glass must be justified in each specific situation as well.

The silicate glass doped with transition metals oxides (mainly RuO_2) is functional material for thick film resistors, widely used in modern electronic devices. Investigations of electrical properties of the doped glass have raised additional physical problems. For example, temperature dependence of resistivity $\rho(T)$ of doped glass at low temperatures ($T < 50$ K) is similar to that of neither crystalline semiconductors (activation law $\ln \rho \sim T^{-1}$) nor amorphous materials (Mott's law $\ln \rho \sim T^{0.25}$). The minimum of $\rho(T)$ is observed at intermediate temperatures which does not correspond to any existing physical conceptions. Metallic ($\rho \sim T$ or $\rho \sim T^2$) conductivity follows beyond the minimum on the contrary to the glass conceptions as a dielectric with energy gap more than 3 eV.

The thermoelectric effect in various materials and structures is interesting both in terms of fundamental study of physical processes and practical applications of thermoelectric converters (to generate electric power from renewable sources, to recover waste energy, to cool and to heat). Thermoelectric effects can give information on the density of electrons energy states, on hidden structure (phase) transitions, on a state of electronic subsystem, on electron-phonon interactions. The thermoelectric figure of merit $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ is important for practical use, which is determined by electrical conductivity of a material σ , thermal conductivity κ and thermopower (Seebeck coefficient) S . Here T is working temperature of a thermoelectric converter. Widespread applications of the thermoelectric converters require materials with $ZT > 2$ in the temperature range 500-1000 K.

But thermoelectric properties of the doped silicate glass are practically unresearched in spite of its promising parameters (high electrical conductivity $\sigma \approx 400\text{-}4000 \text{ Ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$, low thermal conductivity $\kappa \approx 0.5\text{-}1 \text{ W/(m K)}$) that can essentially improve ZT .

That is why an ascertainment of physical mechanisms which can effect charge transport and thermo power generation in doped silicate glass in combination with experimental and theoretical research methods as well as expansion of research area, determination of the corerelations of these phenomena with glass composition and peculiarities of its structure in a wide range of external exposure are actual

problems of the glassy state physics and for design of thermoelectrics of high thermoelectric figure of merit made from disposable and safe raw materials.

Legislative base to ensure energetic security and to use alternative energy sources is generated and a number of practical solutions were done in the Republic of Uzbekistan in years of Independence. These are “Agreement of Members States of Commonwealth of Independent States on the field of Energy Efficiency and Energy Saving” (Kishinev, October 7, 2003), Decree of the President of Republic of Uzbekistan No UP-4512 “On the measures for further development of alternative energy sources” (March 1, 2013) and Decision of the President of Republic of Uzbekistan PP-1929 “On organization of the International Institute of Solar Energy” (March 1, 2013), Decision of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan No 265 “On the measures for organization of the International Institute of Solar Energy” (September 25, 2013), arrangement of companies “Uzbekenergo” and Suntech Power (PRC) on the foundation of joint venture to produce photovoltaic panels of 100 MW output on the basis of newest technologies at the Navoi exclusive economic zone, outlined formation of solar power station of 100 MW output in the Samarkand region by obtaining funds of Asian Development Bank.

This research work is oriented to realize regulations of the “National Conception of the Republic of Uzbekistan on Renewable Energy Sources” (approved by the Senate of Oliy Majlis of the Republic of Uzbekistan, October 2008) by designing new thermoelectric materials. Intensification of the investigations oriented to design new and cheap thermoelectric materials to improve the efficiency of renewable sources energy conversion and waste energy recovering is the main factor of needs for the dissertation theme.

Conformity of research to priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan. The dissertation is carried out according to priority directions of science and technology development: 2.Power engineering, power and resource saving; 3.Development of renewable energy sources use.

Review of international scientific researches on dissertation subject. Researchers in the USA, Germany, Switzerland, Italy, United Kingdom, Russia, China, South Korea, Ukraine, Poland and other countries have investigated the electrical conduction and correlated properties (gauge factor, chemical medium sensitivity) of the doped silicate glass, effects of magnetic field and temperature on these properties. Certain achievements were made in these researches.

Many companies all over the world produce resistors and resistor circuits made of doped silicate glass at large scales. Dozens of manufacturers such as DuPont, Heraeus-Cermalloy Inc, ESL, RCA Corporation, NIIEMP (Penza, Russia), Elma-Pasti (Zelenograd, Russia) offer resistive inks for these products.

Analytical review of papers published in well-recognized peer-reviewed international scientific journals such as Physical Review B, Journal of Applied Physics, Thin Solid Films, Physica B, Physica Status Solidi (b), Journal of Physics D: Applied Physics, Advances in Physics Theories and Applications, Journal

of Technical Physics (Russia), Letters to the Journal of Technical Physics (Russia) showed that various suggested models and mechanisms do not logically and sufficiently explain the experimentally observed properties of doped silicate glass, especially the temperature dependence of the resistance and the thermopower coefficient, effect of magnetic field on these properties, glass and dopant composition as well as manufacturing process.

Structure of doped glass was considered at microscale (at distances about 1 μm) only and the main focus was on the residues of dopant only.

Thermoelectric properties of doped silicate glass were not investigated sufficiently.

It was found out that this situation is a result of ignoring the structure and composition of the glass, electronic processes, which take place in the glass, particularly, during the doping process.

Actuality and needs for study of electrical conduction and thermopower generation in doped glass, understanding of physical mechanisms of these properties are underlined in the reviewed papers.

In addition, thermoelectric properties of oxide materials of various compositions have been of considerable interest for researchers around the world in last years since they are widespread, environmentally-friendly and cheap, which makes them very attractive for thermoelectric converters used for renewable energy conversion and to waste energy recovery. This, in turn, is important for reducing the energy deficit and for environmental protection.

Degree of study of problem. Despite numerous studies of doped glasses conductivity carried out by researchers around the world, a number of fundamental topics remain unattended, including the following:

- Relation of conductivity and thermopower coefficient with glass composition and doping conditions;
- Abnormally sharp growth of specific resistivity up to 10 times and thermopower coefficient up to 100 times (depending on the type of glass) at temperatures higher than 700 K;
- The minimum of $\rho(T)$ and the next following metallic part ($\rho \sim T$ or $\rho \sim T^2$) does not correspond to any existing physical conceptions of condensed matter electric conductivity.

It is worth of mentioning, that a number of electric conductivity mechanisms (effective media, variable range hopping, tunneling-barrier, thermal activation, amorphous semiconductor, percolation as well as their combinations) have been proposed to explain temperature dependence of conductivity $\rho(T)$ of the doped glasses. Although these models are based on essentially different physical phenomena, satisfactory agreement with experiment is not yet achieved. Thermoelectric properties of the doped glasses have been investigated insufficiently – there is only one paper describing investigations for thermopower coefficient measurement in the temperature interval $190\text{ K} < T < 450\text{ K}$, which does not allow researchers to estimate their thermoelectric characteristics.

The available experimental results are highly scattered (several orders of magnitude) in scientific interpretation of the problem or even contradictory, and

require more detailed studies to understand physical mechanisms of electric conductivity and thermopower generation in doped silicate glass, and to manufacture thermoelectric materials based on them. Besides, there is a lack of sufficiently justified experimental methods to confirm or reject theoretical conceptions on glass structure, which creates constraints our capabilities to study glassy state.

Connection of dissertational research with the plans of scientific-research works is reflected in following projects:

grants of the Fund for Support of Fundamental Researches of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan number 55-08 “Investigation of regularities of thermoelectric phenomena in silicate glasses doped by oxides of iron and manganese” (2008-2009); 27-10 “Investigations of effect of some oxides on charged state of iron and manganese ions in doped silicate glasses” (2010-2011); 14-12 “Investigation of effect of some elements on density of states in doped silicate glasses for thermoelectric converters” (2012-2013).

Purpose of research is search for the physical mechanism determining the electrical conductivity and the thermopower coefficient of the silicate glass doped with oxides of 3d- and 4d-transition metals as well as correlations of these properties with the glass and dopant composition, synthesis conditions to create the scientific basis for designing the effective thermoelectric materials.

To achieve this goal the following **tasks of research** are formulated:

research for correlations of variations of the glass composition and structure as well as doping duration and temperature with the conductivity and thermoelectric properties of the doped glass;

research for effect of diffusion of the dopant (RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, PbRuO_3) on the conductivity of doped glass;

estimate for parameters of the charge transport (concentration, mobility and effective mass of the free charge carriers) as well as legitimacy of applying the energy bands model to the doped glass;

simulate the basic physical processes in the doped glass which can effect the electrical conductivity and thermopower (diffusion of the dopant atoms, dynamics of the impurity subband, localization of charge carriers in the potential wells generated by nanocrystals);

estimate thermoelectric parameters of the doped glass for justifying the application prospects in thermoelectric converters.

Object of research is lead-silicate glass $2\text{SiO}_2\cdot\text{PbO}$ (S71-K), doped with metal oxides (mainly RuO_2) for doping level 2-60 mass %, doping temperature is from 723 up to 1223 K and process duration is from 120 up to 1800 s.

Subject of research - correlations of the electrical conductivity and thermopower with the composition and peculiarities of the glass structure as well as doping level and doping conditions.

Methods of research. The d. c. electrical conductivity and thermopower of the doped glasses have been measured in the wide temperature range (77-1273 K), the structure of the glass, dopant and doped glasses have been studied by the X-ray diffraction method and method of extended X-ray absorption fine structure

(EXAFS), optical and infrared (IR) spectra, differential thermal (DTA) and thermogravimetric (TGA) analysis, the electronic microprobe analyzer has been used, mathematical model of the diffusion process of dopant atoms into the glass and dynamics of the impurity subband due to temperature variations have been investigated to solve the assigned tasks.

Scientific novelty of dissertational research consists in the following:

New physical phenomenon is observed in silicate glasses – sharp growth of specific resistance and thermopower coefficient (up to 10 and 100 times, respectively, depending on composition of glass) at $T > 1000$ K;

Existence of 1-2 nm large nanocrystals and structure transitions at high temperatures in silicate glass is experimentally proven;

Diffuse mechanism of charge percolation levels formation in doped glass is proposed and experimentally justified;

It is demonstrated that the percolation threshold is reduced or even vanishes in doped glass as the result of combination of diffusion and percolation laws;

Influence of glass composition and doping type, temperature and doping time on percolation threshold and electric conductivity is proved to be a result of diffusion zone formation around the doping particles and conductivity increase in the glass itself from $\sigma \approx 10^{-16} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ to $40\text{-}400 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in this zone;

The mechanism of doped glass conductivity is proposed and experimentally justified to explain the temperature dependence of conductivity in the interval 0.015-1123 K as result of combination of impurity subband, formed in diffusion process, with nanocrystals in the glass; effect of the electron-phonon interactions on these processes is established;

The minimum observed in resistivity is explained as a result of merge of impurity band with the valence band in glass and consequent “metallic” state $\rho \sim T$ or $\rho \sim T^2$ in doped glass at $T \approx 77\text{-}700$ K as a result of predominant scattering of charge carriers on phonons and on each other;

It is demonstrated that electric conductivity of $40\text{-}400 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, thermal conductivity $0.5\text{-}1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ and thermopower coefficient 1.1 mV/K in the range 800-1000 K can lead to increased thermoelectric efficiency of doped glasses.

Practical results of research consist in the following: scientific basis has been toolled up to design new thermoelectrics on the basis of doped silicate glass, which will be produced from disposable and safe raw materials. These thermoelectrics will be used in thermoelectric converters for helioenergetics and waste energy recovery.

Reliability of the obtained results is in conditions of experiments that have been thoroughly analyzed, modern research methods and high accuracy measuring instruments have been chosen, results of experiments have been handled accurately; conclusions conform to main positions of theoretical investigations on diffusion of atoms in solids, with models of energy bands, localization of charge carriers and structure transitions in crystals, and do not contradict existing conceptions of condensed state physics as well as thermoelectric phenomena.

Theoretical and practical value of results of research. Results of these investigations enrich our understanding of the nature of electronic processes in the

doped glass in wide temperature range (from helium up to 1200 K) as well as the effect of various technological factors on these properties. On the other hand, these results show the ways to improve conductivity and thermopower of the doped glass with low thermal conductivity. This is interesting for development of the effective thermoelectric materials.

Existence of nanocrystals in the silicate glass was experimentally argued for the first time. Physical mechanisms for formation of percolation levels as well as to describe a value and temperature dependence of conductivity and thermopower of doped silicate glass have been developed. These results will support extensive investigations in this area. Practical value of the dissertation is that the new materials, which were created and will be created, generates wide possibilities to keep up the energy requirements of our Republic.

Realization of results of research. Results of investigation of transport properties of the doped silicate glass have been used in following projects of National scientific and technical program: P-10.17 "Research and development of methods to convert electrical signals in discrete plate-panel structures. Developing the basis for functional electronics and design of devices of variable functionality for measuring and calculating" (2006-2008), A-13.185 "Development of intellectual sensors, isolated galvanically from measured circuits" (2006-2008).

Approbation of work. Results of research are approved at 16 scientifically-practical conferences, including 7 International conferences, in particular, on: MRS Fall Meeting (Pittsburg, 1994; Boston, 1995), I International Conference «New materials and devices» (Tashkent, 1994), 7-ISAM (Islamabad, 2001), FAEM-2004 (Lahore, 2004), FAEM-2006 (Lahore, 2006), E-MRS Spring and Bilateral Meeting (Nice, France, 2011); at 9 Republican conferences: UzPEC-3 (Tashkent, 2002), "Innovation-2009" (Tashkent, 2009), "Innovation-2010" (Tashkent, 2010), «Fundamental and applied problems of physics» (Tashkent, 2003; 2006; 2010), «Physics in Uzbekistan» (Tashkent, 2005), and also at annual Republican Fairs of innovation ideas, technologies and projects (Tashkent, 2011 - 2012).

Publication of results. It is published in 43 proceedings, including 19 scientific papers, 9 papers of them in the international journals on a dissertation subject.

Structure and volume of dissertation. The dissertation consists of Introduction, six Chapters, Conclusion, References and 18 appendices, contains 185 pages of main text, 89 figures and 20 tables.

MAIN CONTENT of DISSERTATION

In the introduction the urgency and importance of the topic have been justified, the purpose and problems have been formulated, the object, the subject and methods of the investigations have been validated, correlation of investigation with priority directions of scientific and technological development in the Republic of Uzbekistan, scientific novelty and practical significance of the carried out investigations as well as reliability of results are justified, publications, realized

applications, the structure of the dissertation and the summary on chapters are listed.

In the first chapter the current state of investigations of transport and thermoelectric properties of the doped glasses has been analyzed and their application fields have been specified.

It is mentioned that the main peculiarity of the doped glasses is the temperature dependence of the resistance $R(T)$ where the three regions can be marked out for convenience (fig. 1): the low-temperature region I (0.015-100 K), the region of middle temperatures II (100-600 K) and the high-temperature region III (600-1200 K). The doped glasses behave almost as a dielectric in the region I, as metal at middle temperatures and undergo the structure transitions as a ferroelectric at high temperatures. $R(T)$ of the doped glasses becomes as of a typical semiconductor after completing structural transitions and its forbidden band depends on the composition of the glass and dopant as well as on doping conditions. High value of the thermopower (up to 1.1 mV/K) is observed in this region.

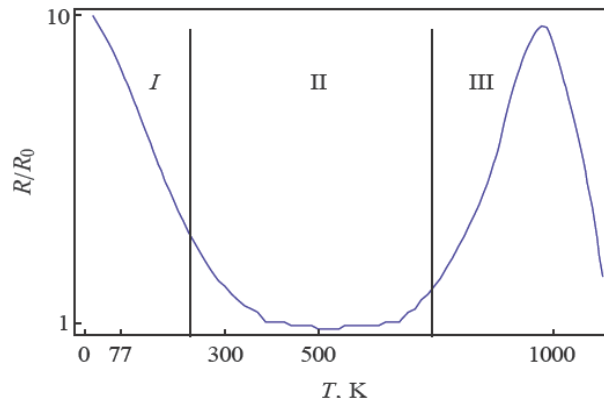


Fig. 1. Temperature dependence of the doped glasses resistance (schematic)

All investigations of $R(T)$ of doped glasses known from the scientific literature were carried out at $T \leq 573$ K (regions I and II).

The third region has been explored in this dissertation only.

The analysis of the literature has shown that in the region I dependence

$$R(T) = A \exp(BT^\zeta) \quad (1)$$

with $0.4 \leq \zeta \leq 0.8$ is often observed. Here A is some constant depending on the composition of the glass and dopant, on the doping level and technological parameters (temperature and duration of the doping process). The "mysterious" minimum is observed in the second region.

Ignoring the active role of the glass in the charge transport process along with the dopant particles distributed uniformly enough in the glass with distance between them 1-2 micron is the main deficiency of the published investigations of transport properties of the doped glasses. Thus, the glass is assumed to act as passive isolating matrix in which dopant particles are fixed mechanically. These particles form conductive chains from one contact to another (the infinite cluster)

on which the electric current flows (the percolation theory). However the observed percolation threshold (1-10 vol. percentage or lower) is frequently essentially below than the theoretical one (16 vol. %), and even is absent at all.

Therefore, there is a discrepancy between the physical model of the transport phenomena in doped glasses and the experimental results. In particular, it has been found that the Mott's law in the generalized form

$$\sigma(T) = AT^n \exp[-(T_0/T)^m] \quad (2)$$

gives good fit to the same experimental data at different values of m in the interval from 0.2 to 0.55, if the value of the n is chosen appropriately in the interval from -7.5 to 2.75. Here σ is conductivity of the doped glasses sample, T is measuring temperature, T_0 is some characteristic temperature. Moreover, the estimated value of T_0 has the order of 10^6 - 10^8 K, and the physical meaning of such temperature is not clear, and some parameters of the hopping conductance estimated from the experimental results on the formula (1) at $m = 1/4$, occur to be far from actual values. For example, localization radius of electrons a_0 for doped glasses with $\rho = 1.5$ kOhm·cm is equal to 2 μm in accordance with (1) whereas diameter of particles of dopant are 10 times less, and main distance between dopant particles is about 1.5 μm . Therefore, it is not clear, where electrons are localized in the doped glasses. Besides, it is impossible in this model to establish relation of the doping level with value of the conductance having threshold character.

On the thermoelectric properties of the doped glasses, it is known only that the thermopower coefficient is positive and at intermediate temperatures (100-400 K) has value as in metals (10-20 $\mu\text{V/K}$).

In the second chapter the review of the basic conceptions on structure of a silicate glass and the author's results of experimental investigations of the structure changes of the lead-silicate glass used in doped glasses are given. The methods of EXAFS, DTA and TGA as well as X-ray diffraction and IR-spectroscopy have been used to investigate the changes of glass structure.

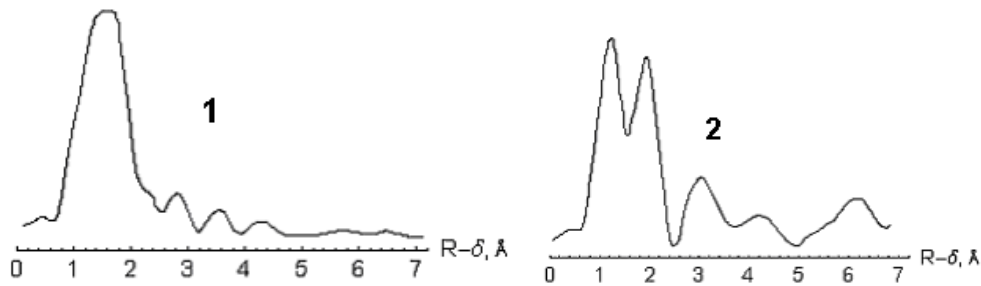
The thermal analyses of melting process of the glass have shown that the main topochemical reactions are completed to 1000-1100 K and the process of diffusion alignment of the glass composition takes place later.

The X-ray diffraction experiments have shown the amorphous structure of the investigated glasses, and the dimensions of crystal grains (nanocrystals) do not exceed 10-20 Å. Thus, the displacement of the basic halo (3.3 Å) indicates the prevalence of lead silicates and quartz residues (cristobalite) in the glass.

IR-spectra of the great number of samples of the lead-silicate glass S71-K of the simplest composition $2\text{SiO}_2\cdot\text{PbO}$ showed variations of the bond length Pb-O and the coordination polyhedron of Pb atoms, as well as formation of the lead silicates of various compositions.

By the EXAFS method it had been established (fig. 2) that change of the lead atoms coordination (radial distribution function - RDF) in the glass from octahedral to the mixed tetrahedro-octahedral leads to decrease in ρ of the doped glasses, and $d\rho/dT$ becomes more negative, i. e. there is some deterioration of the

doped glasses properties (on the point of view of thick-film resistors requirements, $d\rho/dT = 0$ is wanted).



The sample 1 is the "good" glass, 2 is the "poor"

Fig. 2. Radial distribution function around the lead atoms in the glass S71-K, evaluated from EXAFS spectra

The electron-microprobe analysis shows the nonuniform distribution of Si, Pb and Al atoms with the sizes of regions containing higher concentration of them no more than 1 micron (the limiting resolution of the CAMECA MS-46 microanalyzer). Atoms of Al of 2-3 mass. % are transferred into the glass from the crucible in the melting process.

Based on the analysis of features of structure of lead-silicate glasses the author has offered the model of the minimal structural formations in the silicate glass S71-K, consisting of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetrahedrons and satisfying the requirement of the valence bonds saturation. This minimal formation (fig. 3) consists of the trinomial rings of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - tetrahedrons integrated in the prism having a channel of about 3-5 Å in diameter.

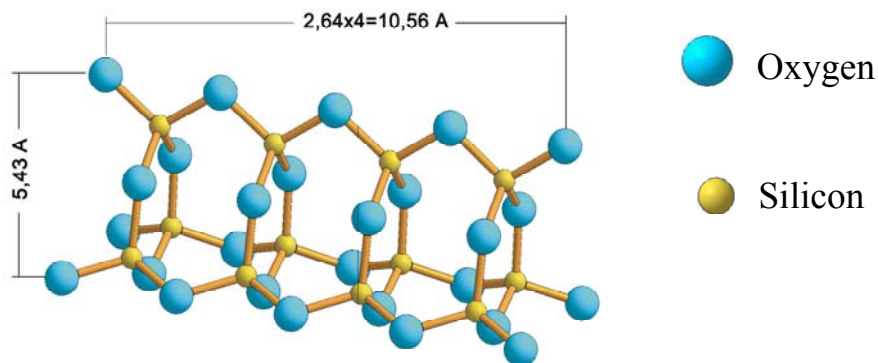


Fig. 3. Trigonal prism made by the silicon-oxygen tetrahedrons

The length of such prism (10.56 Å) is in good agreement with results of P. H. Gaskell et al. These channels promote the diffusion of dopant atoms in the doped glasses, and formations can undergo structural transitions. There are no principle restrictions for number of tetrahedrons in such rings – they can be of tetra-, penta- and hexamers. In turn such prisms can be oriented randomly and connected among themselves by apical oxygen atoms directly or through the atoms of modifiers (for example, Pb) to create a glass silicate skeleton.

In the third chapter results of investigations of the structure and properties of the simplest dopant oxide RuO_2 with the rutile structure are presented. This oxide is often used as dopant. The information on the electrical properties of some other oxides has also been presented there. Data on electrical properties of RuO_2 from the literature have been found to be inconsistent: it is semiconductor conductivity according to results of some researchers, and metal conductivity – of another. Meanwhile, almost all investigations of the conduction mechanism of the doped glasses are based on the metallic character of the RuO_2 conductance.

Examinations by X-ray diffraction, IR-spectra and $\sigma(T)$ have shown that particles of the RuO_2 powder made by thermal decomposition of ruthenium hydroxichloride $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, have the defect structure and are semiconductive (fig. 4).

Increasing of the decomposition temperature of $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ up to 1273 K produce the powders X-ray patterns in which are the closest to the standard (the ASTM card 21-1172), and their amorphous phase almost disappears. Effect of decomposition temperature of $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ on the electrical properties of the doped glasses (tab. 1) is established.

Analysis of near IR-spectra of RuO_2 powders shows that the electromagnetic wave is absorbed by free charge carriers on thermally synthesized powders, and appreciable absorption by atomic vibrations takes place on the chemically synthesized powder.

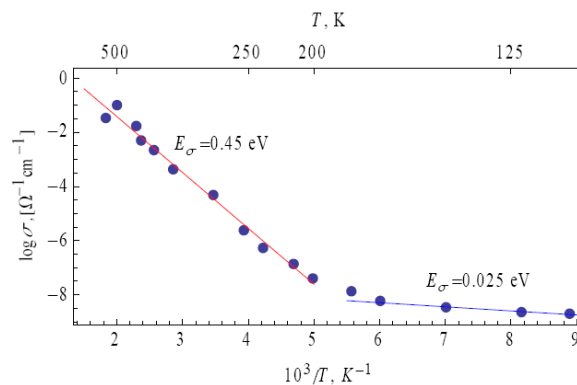


Fig. 4. Conductivity vs temperature for tablets of the RuO_2 powder

Investigations of effects of the dopant type (SnO_2 , CdO , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, PbRuO_3 , YBCO – high-temperature superconductor) and doping level on the conductance of the doped glasses, on the temperature dependence and on the percolation threshold are carried out. It is shown that the conductance of doped glasses is not correlated with the conductance of the dopant, and the percolation threshold predicted by the theory for dependence of the doped glasses conductance on doping level does not take place in all cases. It is caused, as shown in chapter 5, by diffusion of dopant into the glass during the sintering: the lower is the sintering temperature, the lower and sharper manifested percolation threshold becomes. The sintering in the standard conditions ($T_f = 1123 \text{ K}$, $\tau = 10 \text{ min}$) results more often in the dopant atoms diffusion in whole volume of the sample, the glass is exposed to enough

homogeneous doping and becomes conductive. Therefore, the percolation threshold shifts to very small content of the dopant (low doping levels), up to unities of volume percent or less.

Table 1

**Electrical properties of silicate glasses doped by RuO₂
of various synthesis temperature**

Glass	Synthesis temperature of RuO ₂ , K	C _m , masses %	ρ , Ohm·cm	The temperature coefficient of resistivity (TCR), 10 ⁻⁶ K ⁻¹
S71-K	770	16	62	- 276
S71-K	1100	16	12	- 320
S75-K	770	16	0.54	+471
S75-K	1100	16	12	+282

Note: Other doping conditions are identical.

The temperature coefficient of resistivity is $TCR = (\rho_1 - \rho_2)/(\rho_1(T_1 - T_2))$,

ρ_1 and ρ_2 are resistivity of the sample at temperatures T_1 и T_2 , respectively.

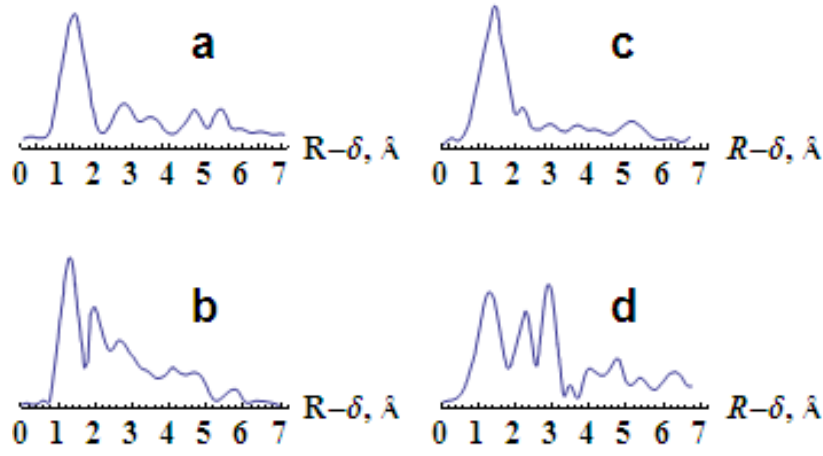
It is assumed that $T_1 = 400$ K, $T_2 = 213$ K.

The fourth chapter is dedicated to the changes of the glass structure occurring in doping process, their correlation with conductance of the doped glasses. Change of the relative content of structural formations in the glass (isle, ring, banded and framework silicates) and their effect on the electrical properties of the doped glasses have been studied by IR-spectra of glasses. It is shown that formation of ring silicates decreases the conductance of the doped glasses and shifts the $d\rho(T)/dT$ to more negative values.

It has been shown by EXAFS that the coordination and bond length of lead and ruthenium atoms in the glass change in the doping process (fig. 5 and 6), become closer in both samples (see fig. 2). It is the additional confirmation of essential role of dopant diffusion for formation of transport properties of the doped glasses.

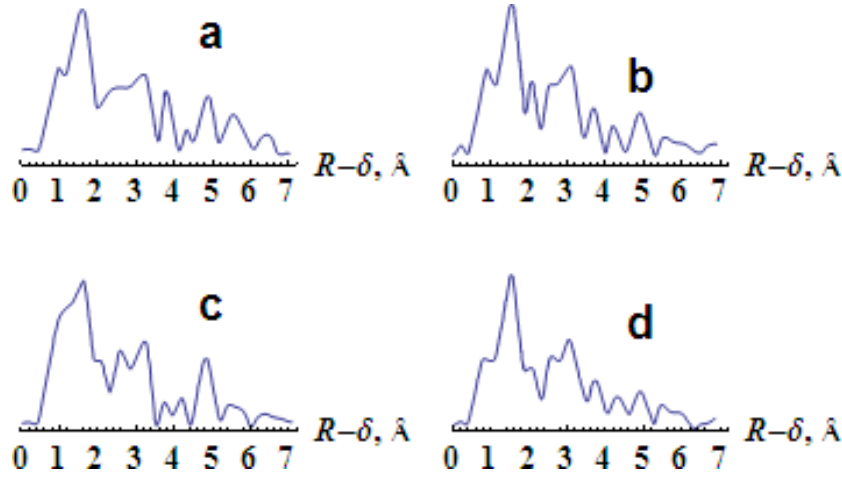
In the fifth chapter, the diffusion mechanism of formation of the charge percolation levels in the doped glasses has been explored.

The mechanism of the percolation levels formation is one of the important problems of the percolation theory of transport properties of the doped glasses. Existing theories consider these levels as a priori given and determined by the initial volume relation of the glass and the dopant only. Such approach does not allow relation of transport properties of the doped glasses with the composition of the glass and the dopant as well as with the doping conditions.



$T_f=1123$ K, τ is 10 min. (a, c) and 20 min. (b, d)

Fig. 5. Radial distribution function around the lead atoms in the doped glasses on the good-quality glass (a, b) and poor-quality (c, d) basis



$T_f=1123$ K, τ is 10 min. (a, c) and 20 min. (b, d)

Fig. 6. Radial distribution function around the ruthenium atoms in the doped glasses on the good-quality (a, b) and poor-quality (c, d) glasses basis

The diffusion mechanism of percolation levels formation in the doped glasses has been offered. In compliance with this mechanism, the dopant atoms diffuse into the softened glass in heat treatment of the mixture of the glass and the dopant powders, and the glass conductivity increases by 16-18 digits of magnitude. Percolation levels arise due to overlapping of the diffusion areas, which have been formed around the separate dopant particles. The volume of diffusion areas can exceed many times the volume of the dopant particles.

From the basic expressions of the percolation theory for the electrical conductivity near the percolation threshold ($V \approx V_c$)

$$\sigma(V) = V_0^{-t} \sigma_0 (V - V_c)^t, \quad (3)$$

the diffusion length $l = \sqrt{D\tau}$ and activation character of the diffusion process $D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT_f)$, expressions are obtained to connect the duration τ and the temperature T_f of the diffusion process with the electrical conductivity of the doped glasses:

$$\ln \left\{ \sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} ((\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V})} - r \right\} = -\frac{E_a}{2kT} + \ln l_{d0}, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{1}{D(T_f)} \left(\sqrt[3]{\frac{3V_0}{4\pi} [(\rho / \rho_0)^{-1/t} + \frac{V_c}{V_0}] - r} \right)^2, \quad (5)$$

here V_0 is the volume of the sample per single dopant particle,

V_c is the critical volume of the percolation theory, which corresponds to formation of the first infinite cluster,

$V/V_0 = C$ is the dopant volume fraction,

t is the critical exponent equal to 1.7 for a three-dimensional case,

ρ is the specific resistance of the sample,

ρ_0 is the specific resistance of the sample in case of filling of all volume of the sample by the doped glass (the single adjustable parameter),

r is the radius of the dopant particles,

E_a is the activation energy of diffusion process,

k is the Boltzmann constant,

$l_{d0} = \sqrt{D_0\tau}$.

$\sigma(V)$ is the electrical conductivity of the sample containing the dopant of volume fraction V/V_0 ,

$\sigma_0 = 1/\rho_0$ is the electrical conductivity of the sample at $V = V_0$.

Comparison of expression (4) with the experimental data of the author and literature data at different T_f (fig. 7, 8) shows good agreement (the coefficient of pair correlation is equal to 0.963 - 0.998 for different compositions of the doped glasses listed in the tab. 2). The values of the diffusion constant D_0 , activation energy E_a and diffusion length l_{d0} , calculated from the experimental data of the author via the formula (4) are given in the table as well.

The gain quantities of E_a and D_0 are in the reasonable agreement with the similar data for various gases in silicates, of potassium and sodium ions in the potassium-silicate glass, but essentially differ from those for oxygen atoms in CaO and, especially, in Cr_2O_3 .

The diffusion length of the RuO_2 dopant in standard conditions (last column of tab. 2) in the glass B-17M2 is longer than mean distance between particles

$$L = d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6C}} = d \sqrt[3]{\frac{\pi}{6} \left[1 + \frac{\gamma_d}{\gamma_g} \left(\frac{1}{C_m} - 1 \right) \right]}, \quad (6)$$

here γ_d and γ_g are the density of the dopant and the glass, respectively,
 C and C_m are the volume and the mass fraction of the dopant, respectively.

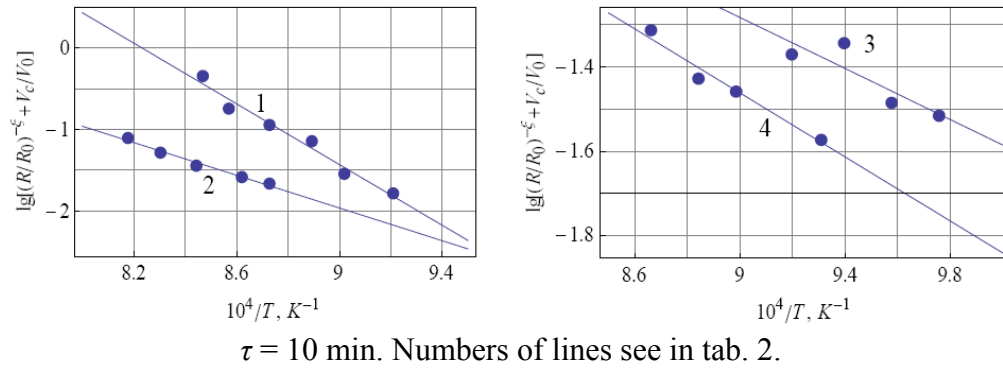
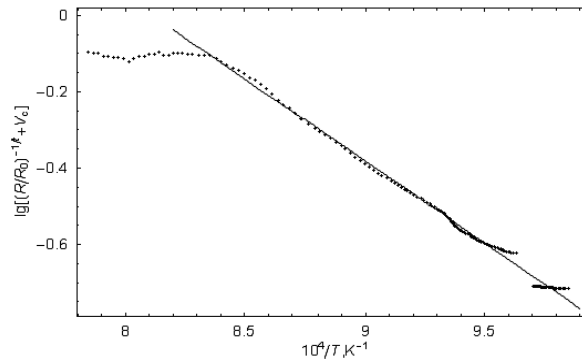


Fig. 7. Resistance of the doped glasses as a function of doping temperature



$R_0 = 4$ kOhm, $t = 1.7$, $V_c = 0.16$

Points are recalculated on (5) experimental data

Fig. 8. Resistance of the doped glass vs doping temperature

Table 2

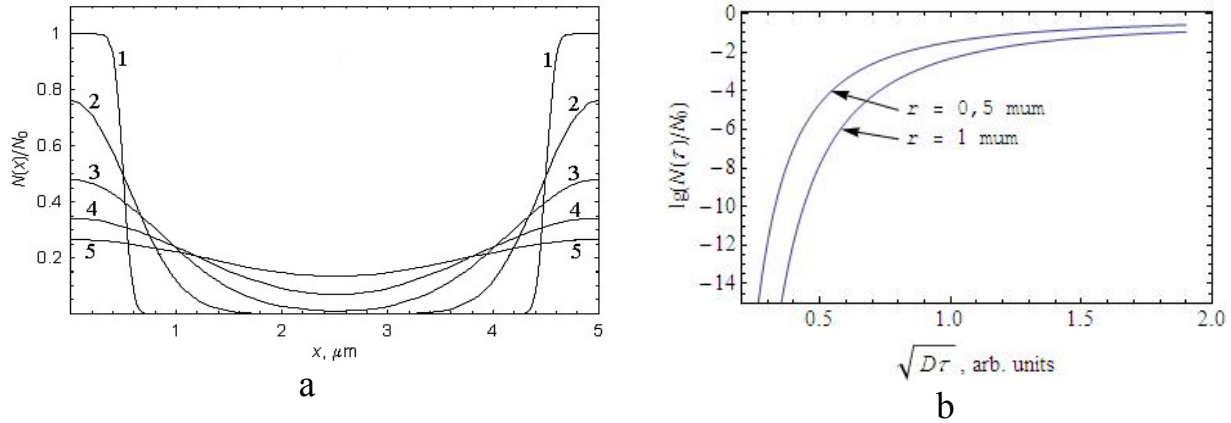
**Diffusion coefficients, activation energies and
diffusion length of the dopant atoms in the lead-silicate glasses**

Sample of the doped glasses	Glass	Doped glasses composition, mass. %		Dopant	E_a , eV	D_0 , cm^2/s	l_d , cm, at $T_f = 1123$ K
		glass	dopant				
1	B-17M1	80	20	PbRuO ₃	1.08	$5.6 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
2	B-17M1	90	10	RuO ₂	0.624	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
3	B-17M2	90	10	RuO ₂	0.194	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.13
4	B-17M2	80	20	RuO ₂	0.212	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.17

Note: Glass compositions (masses %): B-17M1 SiO₂ - 31, PbO - 67 and MnO₂ - 2;
B-17M2 SiO₂ - 29, PbO - 67 and BaO - 4.

d is determined by synthesis conditions of the initial powder, whereas L is the function of both the initial dopant powder and its volume content C , i.e. doping level. We have $L = 0.73 \mu\text{m}$ at $C = 20\%$ for the RuO₂ powder of $0.5 \mu\text{m}$ size. Therefore, one can say that the samples of the doped glasses containing RuO₂ are uniformly doped due to diffusion. However, in case of PbRuO₃ and Bi₂Ru₂O₇ time required for overlapping of diffusion areas is almost 200 times higher at

$T_f=1123$ K, so the specific resistance of samples of the doped glasses is some orders higher. The reason for the low diffusion coefficient in case of PbRuO_3 and $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ is that the atoms of Pb and Bi do not participate in the charge transport, but occupy channels (pores) in the glass (see fig. 3) and prevent diffusion of the Ru atoms.

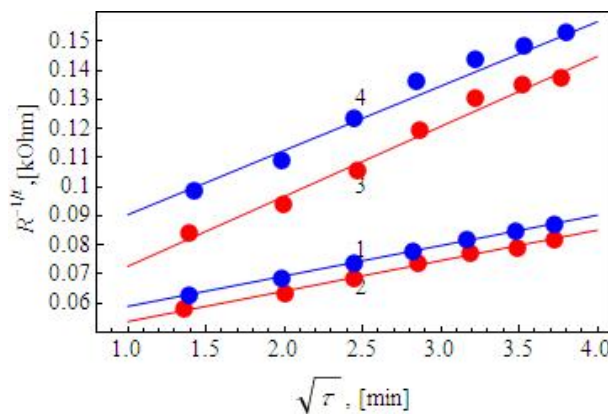


$L = 5 \mu\text{m}$, d is $1 \mu\text{m}$; numbers at curves correspond to doping duration τ : $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \tau_4 < \tau_5$

Fig. 9. Distribution of the dopant atoms concentration between two dopant particles (a) and its change at middle point in doping process (b)

Simulation of the diffusion process on basis of the Fick's equation and taking into account expressions (3) and (4) shows that the minimal concentration of dopant atoms in the middle point between two particles $N(\tau)$ strongly depends on the diffusion duration τ (fig. 9,10), especially on initial site, as well as on their size r .

Simulation results have been compared with the experimental data considering the sample conductance to be proportional to $N(\tau)$, and good agreement has been achieved (fig. 10).



T_f (K): 1070 (1, 2) and 1120 (3, 4)

The temperature-increasing rate is higher for lines 1 and 3, than for 2 and 4

Points are recalculated on (3) experimental data

Fig. 10. Resistance of the doped glasses vs doping duration

In the sixth chapter changes of the doped glasses structure, conductance and thermopower are studied at high temperatures. Methods of optical, IR- and EXAFS- spectroscopy, X-ray diffraction have been used here as well.

It is shown that the abnormal (sharply increasing) changes of the resistance $R(T)$ and the thermopower $S(T)$ of the doped glasses at high temperatures is discovered for the first time by the author (fig. 13) and are caused by structural transitions of the silicate nanocrystals which are formed in the process of the glass melting and doping. These changes are similar to changes of $R(T)$ in ferroelectrics, differing only by quantity. Change of the glass composition or the doping level leads to variations of the temperature of a $R(T)$ maximum and the relation R_M/R_0 (R_M and R_0 are the values of the sample resistance in the maximum and at 298 K, respectively). The relation R_M/R_0 reaches the highest value near the percolation threshold. Results of these examinations have been used to design RDM and RDS type highly stable high voltage dividers.

Rearrangement of the doped glasses structure at high temperatures is confirmed by X-ray patterns taken at room temperature and at the temperatures corresponding to the start of the resistance increase, its maximum and decreases to the initial value (fig. 11).

The parameters of the RuO_2 unit cell have been calculated from these X-ray patterns. It appears that temperature dependence of these parameters are different for the RuO_2 free powder and for its residues in the doped glasses (fig. 12). Let us note that the unit cell of the free RuO_2 is the rutile structure, and it expands along the a -axis while shrinking along the c - axis as temperature increases (fig. 12a, b).

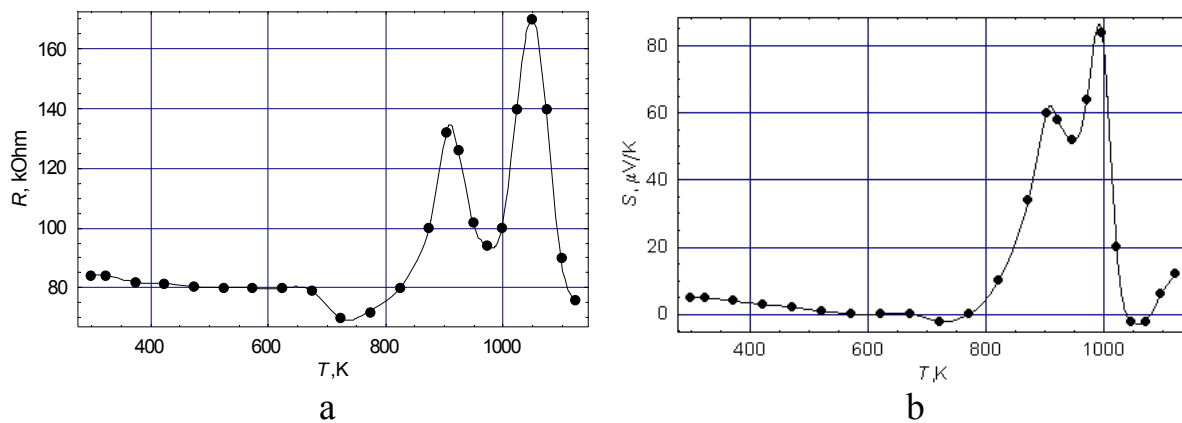
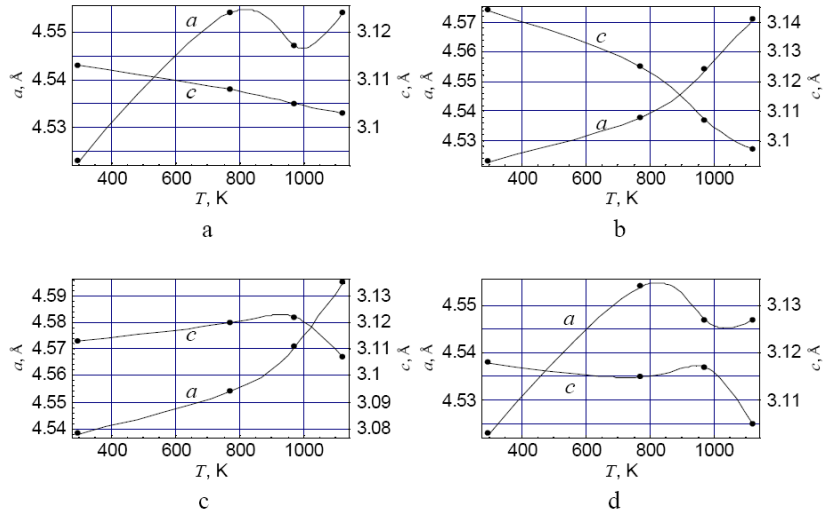


Fig. 11. Temperature dependence of resistance (a) and thermopower coefficient (b) of the doped glass

The linear coefficient of thermal dilatation of RuO_2 along the a -axis is approximately two times higher than that of the glass C71-K. Hence, particles of RuO_2 in the doped glasses are in tension, and along the a -axis – compressive thrust, and along the c -axis – stretch thrust. However, character of changes of the unit cell sizes of the RuO_2 with temperature does not correspond to sharp increase of resistance and thermopower of the doped glasses (fig. 11).



Free (a), in the doped glasses S71-K (b), S71-K1 (c) and B34E (d)

Fig. 12. Temperature dependence of the lattice constants of RuO_2 particles along the a -axis and the c -axis

One can also conclude from high-temperature X-ray diffraction patterns of doped glasses of the different composition that introduction of the small amount of BaO and MgO (4 and 2 masses %) into the glass instead of SiO_2 strains a skeleton of the glass. This tension sharply changes structural motives in the glass of the basic composition $2\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$ and character of structural transitions in it, as well as interaction of the glass with RuO_2 . Thus, the start of structural transitions is shifted to higher temperatures as shown from the dependencies $R(T)$ of the doped glasses of corresponding compositions.

Temperature dependence of the relative intensity $I(T)$ of the basic reflexes of the RuO_2 residue crystals on the high-temperature X-ray patterns is determined by the composition of the glass and could have opposite declinations that are reflected on the transport properties of the doped glasses based on these glasses.

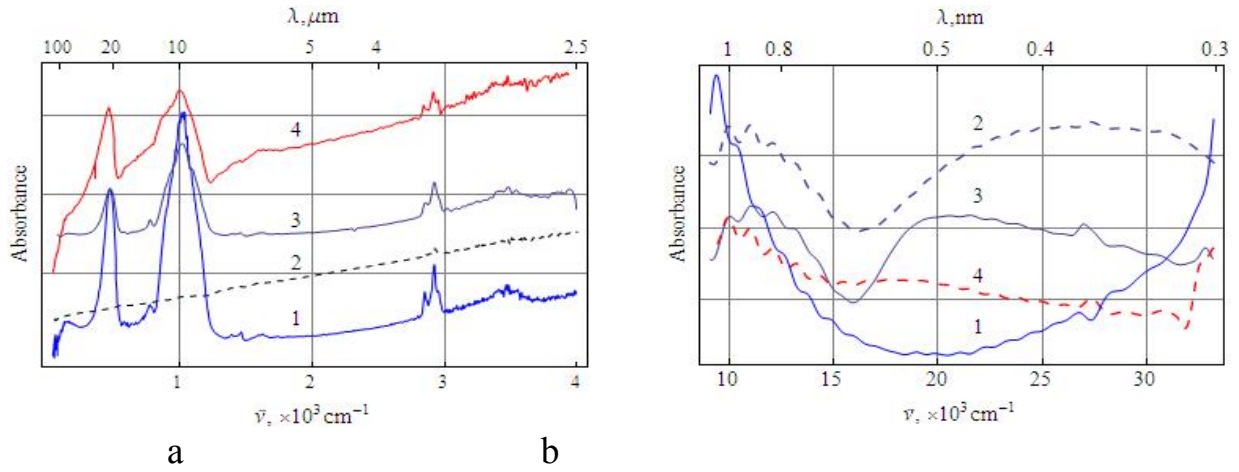
The concentration n of the free charge carriers in the RuO_2 and the doped glasses has been estimated from its IR- and optical (electronic) spectra (fig. 13). Thus, we have considered that the characteristic absorption lines are absent on IR-spectra of the RuO_2 (fig. 13a, curve 2), and only the absorption bands caused by the molecular oscillations are available on IR-spectra of the doped glasses (fig. 13a, curve 4). Therefore, we have guessed that the absorption band of lowest frequency in the optical spectra as RuO_2 and the doped glasses (fig. 13b, curves 2 and 4, respectively) corresponds to a plasma resonance of the free charge carriers with an eigenfrequency

$$\omega_p = (ne^2/\varepsilon_0\varepsilon_l m_{\text{ef}})^{1/2}, \quad (7)$$

here ε_0 is the permittivity of free space,

ε_l is the relative dielectric constant of glass skeleton,

e and m_{ef} are the elemental charge and the effective mass of charge carriers, respectively.



The glass S71-K (1), RuO₂ (2), their composite before (3) and after (4) doping

Fig. 13. IR- (a) and optical (b) spectra of powders

Reflection can be neglected in our case (light scattering on an assembly of small radii particles), and the absorption constant of the sample will be actually equal $\mu \sim -\ln T$, where T is a transmittance (the relation of intensity of transmitted light to intensity of incident one).

Evaluation on the formula (6) has shown that concentration n of the free charge carriers is high both in the RuO₂ and in the doped glasses ($n \approx 1.36 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $n \approx 1.01 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively) at the room temperature, and gas of free charge carriers is degenerated.

Though IR-spectrum of the RuO₂ (fig. 13a, curve 2) is formed by absorption of free carriers, the observed dependence of the absorption constant on the wave length $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-0.08596}$ is notably weaker, than $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-2}$, followed from the classical theory of plasma oscillations.

IR- and optical spectra of the mechanical composite of the glass S71-K and RuO₂ are direct superposition (curves 3 in fig. 13) of the corresponding spectra of the glass and RuO₂, however, heat treatment in standard conditions (10 min at 1123 K) sharply changes the spectral form (curves 4 in fig. 13). Now in the IR-range $\mu(\lambda) \sim \lambda^{-0.06558}$ that is even weaker than for RuO₂.

The frequent oscillations of small amplitude have been observed on the electronic spectra in accordance with Mie's theory of electromagnetic waves scattering on the ultra-disperse particles.

The effective mass of charge carriers calculated from the direct current resistivity, and the determined above concentration, is about 330 free electron masses. Last circumstance allows one to tell about the polaron mechanism of conductance of the doped glasses caused by high polarizability of the lead atoms.

The model of doped glasses energy bands based on the performed investigations (fig. 14) has been offered. According to this model, the valence band of the glass is the result of splitting of oxygen $2p$ -orbitals and lead $6p$ -orbitals, and the bottom of conduction band is splitted $3s$ -orbitals of oxygen and $6d$ -orbitals of lead. As a result, there is the dielectric having the forbidden band nearby 3.3 eV.

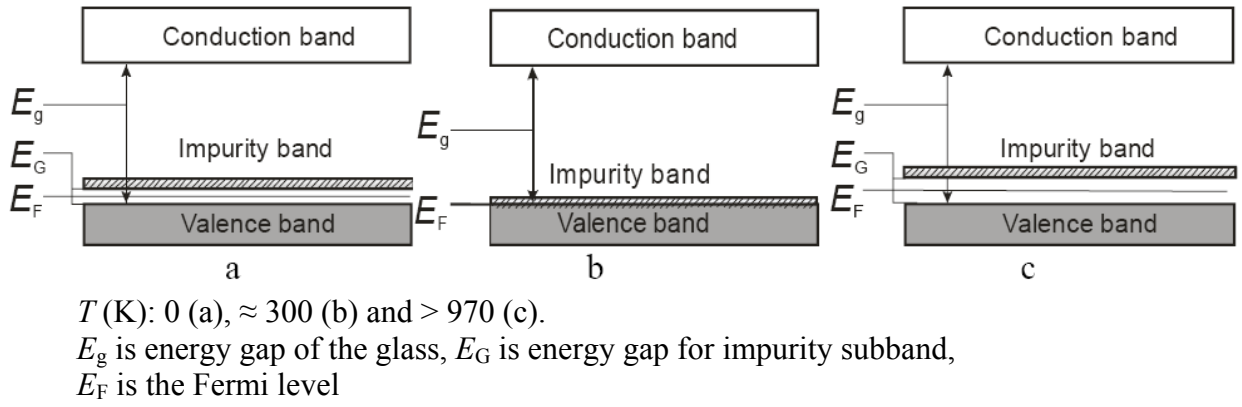


Fig. 14. Energy bands in the doped glass

The quartz glass is the dielectric with width of the forbidden band of 7.76 eV in which splitted 3s- and 2p-orbitals of oxygen atoms form the conduction band and the valence band, respectively. The doping of the glass creates the impurity subband from split 5s-states of Ru atom. 6p-levels of lead are apart 7.415 eV under the vacuum level (the first potential of ionization), and 5s-levels of ruthenium - 7.36 eV lower. Conductance of the doped glasses changes slowly in a wide interval of temperatures, and the photoconduction misses up to an ultraviolet range when transitions of electrons from the valence band into the conduction band begin. So, one can say that the impurity subband of ruthenium at room temperature adjoins to top of the valence band of glass or slightly overlaps with it (fig. 14b). Then the Fermi level E_F appears in the valence band of the glass, gas of the free carriers has high concentration and is degenerated. IR- and optical spectra of the doped glasses (fig. 13) prove this conclusion. It means that all electronic states in the impurity subband are ionized at room temperature and its width can be estimated to be as 0.026 eV or less.

The energy gap between the impurity subband and the top of the valence band decreases with increase of temperature as

$$E_G(T) = E_{G0} - \xi \langle \hbar\omega \rangle [\text{cth}(\langle \hbar\omega \rangle / 2kT) - 1], \quad (8)$$

here E_{G0} is the width of the gap at $T=0$ K,

ξ is the dimensionless constant of the electron-phonon connection of the order of unit,

$\langle \hbar\omega \rangle$ is the characteristic energy of phonons. $\xi \langle \hbar\omega \rangle \sim 10^{-4}$ eV.

$\hbar$ is the Plank's constant.

Nanocrystals in the sample are energy wells and operate as effective localization centers (fig. 15), and temperature dependence of the energy gap width (9) creates favorable conditions for the thermal activation mechanism of conductance

$$\sigma(T) = \sigma_0 T^{0.5} \exp\left[-\frac{1}{kT} (E_{G0} - \xi \langle \hbar\omega \rangle (\text{cth} \frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2kT} - 1))\right] + \sigma_1 T^{0.5} \exp[-(T_0 / T)^{0.25}]. \quad (9)$$

Therefore, the dependence (1) is often observed in experiments.

Comparison of the expressions (1) and (9) shows that it is problematic to distinguish them (fig. 16).

One can see from expression (8) that for small width E_{G0} the gap can disappear ($E_G(T) = 0$) as temperature increases and at the temperature

$$T_{\text{met}} = \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k \ln(1 + 2\xi \langle \hbar \omega \rangle / E_{G0})} \quad (10)$$

the sample acquires "metallic" properties (partially filled valence band and constant concentration of free carriers). Then, carriers scattering on phonons becomes the prevailing mechanism of temperature change of resistance of the doped glasses. It leads to "metallic" conductance $R(T) \sim T$ or $R(T) \sim T^2$ and the "mysterious" minimum of $R(T)$ (fig. 17). The temperature T_{met} depends on the doping level as well as on technological conditions (i. e. on the resistivity of the doped glasses) so it is not always observable.

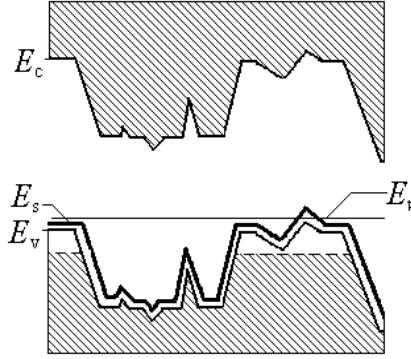
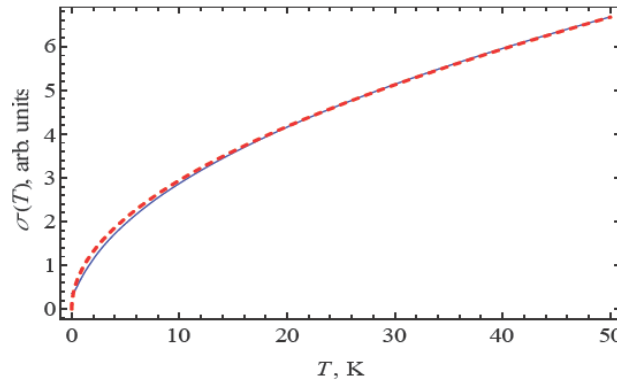


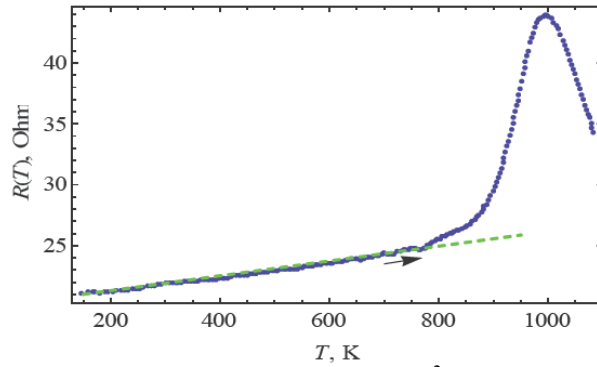
Fig. 15. Energy bands in the doped glasses (schematically). E_c and E_v are boundaries of the conduction and the valence bands, E_s and E_p are the impurity subband and the percolation level, respectively. The dashed line is the filling level of pockets by entrapped carriers



$\zeta = 0.7$, $E_{G0} = 0.66$ meV, $\xi = 5$, $\langle \hbar \omega \rangle = 22.5$ meV and $T_0 = 15000$ K

Fig. 16. Comparison of the dependencies (1) (solid line) and (9) (dashed line)

The unit cell volume of quartz residues in the glass increases by 6 % at high temperatures ($T > 700$ K) because of structural transitions of silicate nanocrystals. Thus, width of the bands decrease (on 0.013 eV at 1 % change of a lattice constant for cobalt monosilicide), the impurity subband splits off the top of the valence band (fig. 14c). After the end of structural transitions ($T > 950$ K) energy gap of $E_\sigma = E_G$ will be formed between the top of the valence band and the impurity subband. Now the concentration of free carriers decreases and its degeneration is eliminated so the doped glasses will turn into the normal semiconductor with activation energy of conductance E_σ depending on the doped glasses composition and the doping conditions (fig. 18).



The dashed line is dependence $R(T) = 6.0796 \cdot 10^{-3} T + 20.093$

Composition of the glass B34E (mass %): SiO₂ - 27; PbO - 67; BaO - 4; MgO - 2

Fig. 17. Resistance vs temperature of the glass B34E doped by 20 mass % RuO₂

As the impurity subband narrows, effective mass of charge carriers will be high:

$$m^* = \hbar^2 / (Ja_0^2), \quad (11)$$

here J is the width of the impurity subband,

a_0 is the lattice constant (it can be considered approximately equal to main distance between the cations in the oxide glasses).

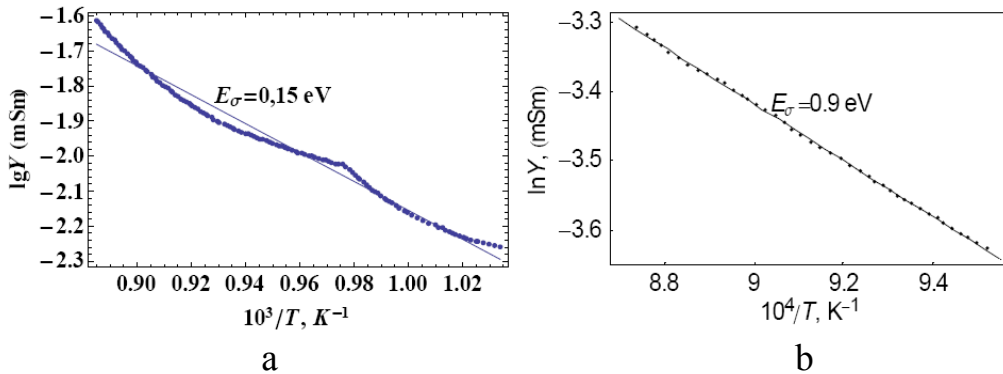


Fig. 18. Conductance vs temperature of the doped glasses S71-K (a) and B34E (b) beyond the maximum (see fig. 12). Points are experiment, line is the regression

The estimation of the impurity subband width with this formula with effective mass $m_{\text{ef}} = 3.3 \cdot 10^2 m_0$ and the conductance of the doped glasses gives $J = 23$ meV. It is clear that all the states in the impurity subband of such width are ionized at room temperature if the distance from it to the nearest band does not exceed kT .

In case of glasses of some compositions the small deviation from the activation law takes place on the $R(T)$ of the doped glasses (fig. 18a). These deviations are caused, probably, by structural transitions of any silicates, formed in small amounts and having higher temperature of structural transitions (or fusion).

The activation energy E_σ of conductance of the doped glasses (fig. 18) has been estimated to be about 0.05-1.5 eV from the slope of $R(T)$ beyond the maximum (i. e. at $T > 950-970$ K).

The proposed model of energy bands in the doped glasses allows one to explain qualitatively the observed temperature dependence of the doped glasses resistance in all temperature range from helium up to 1200 K (fig. 1) as well as features of temperature dependence of the thermopower (fig. 11).

The parameters of designed thick film devices, layout of manufacturing techniques for the doped glasses samples, compositions of the explored glasses, transfer of the mass content of components of a glass into the volume content, chemical technology of the RuO_2 powder synthesis, the crystalline lattice of quartz polytypes, electrical properties of glasses with different glass melting, electrical properties of the glass with added Al_2O_3 , ionization potentials and nuclear radii of some elements, transfer of the mass content of glass components into the molar one **have been given in appendices.**

CONCLUSION

1. It is shown that the glass becomes conductive due to diffusion of dopant atoms into the emolliated glass, and the percolation threshold corresponds to the overlapping of the diffusion zones which are formed around the dopant particles. The volume of these zones can be essentially higher than the volume of the dopant particles, and is affected by parameters of the doping process (temperature and duration) as well as the composition of the glass and the dopant, so the percolation threshold can be observed at very low content of the dopant (about 1 mass % or, probably, even less, instead of 16 mass % predicted by the percolation theory).

2. It has been shown by EXAFS method that the local glass structure, namely coordination of the lead atoms, effects essentially the doped glasses conductivity. Coordination of Ru atoms in the doped glass depends on structure of initial glass as well as on doping duration.

3. The abnormal increase of the resistance and thermopower has been revealed in the doped glasses in the temperature range 700-1000 K. These anomalies have been shown to be the consequence of structural transitions in the nanocrystals of lead silicates and the residues of silica, which have been formed in the glass during the melting and doping.

4. The lower limit of carriers' concentration (about 10^{20} cm^{-3}) and effective mass ($m_{\text{ef}} \approx 3.3 \cdot 10^2 m_0$) of charge carriers have been estimated in the doped glasses.

One may conclude, therefore, that the doped glasses are the system of polaron conductivity.

5. It is shown that doping of the silicate glass being dielectric with the forbidden band nearby 3.3 eV creates the impurity subband of width 0.026 eV or less, separated from the top of the valence band by small (0.01-0.02 eV) gap. At high temperatures, structural transitions of silicate nanocrystals separate the impurity subband from the valence band, and beyond the maximum of resistance (at temperatures above 950-1000 K) the sample becomes semiconductor with activation energy E_σ of conductivity from 0.095 up to 1.5 eV depending on the doped glasses' composition and the doping level.

6. It was determined that temperature dependence $R(T)$ of the doped glass in the range from helium up to 1200 K is the result of impurity subband formation and presence of nanocrystals. Nanocrystals act as effective localization centers of free charge carriers and two mechanisms of conductivity – thermal activation and hopping - operate simultaneously at low temperatures. The dependence $R(T) = A \exp(BT^\zeta)$ with $0.4 \leq \zeta \leq 0.8$ often observed in experiments is caused by electron-phonon interactions leading to variations of the gap width with temperature.

7. The physical mechanism of metallic conductivity $\rho(T) \sim T$ or $\rho(T) \sim T^2$ of doped glass near room temperature is revealed. It is shown that narrow gap between the impurity subband and the valence band of glass can vanish as temperature increases, free carriers concentration becomes constant (like that in metals) and carriers' scattering will be a major cause of temperature dependence on conductivity.

8. The doped silicate glasses have high density of electronic states in the impurity subband located close to the top of the valence band, so they can be an effective and cheap thermoelectric material for renewable energy conversion and the energy waste recovery.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Abdurakhmanov G., Vakhidova G. S. Diffusion and electrical conduction in thick film resistors // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. - S.-Petersburg, 1995. - v. 65, N 7. – pp. 178-181.
2. Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N. G. High Temperature Anomalies in Resistivity and Thermoelectric Power of Thick Film Resistors and their Conduction mechanism // Physica status solidi (a). - Elsevier, 2005. – vol. 202, N 9. – pp. 1799–1802.
3. Abdurakhmanov G., Zakhidov R. A., Mamatqulova S. A. On the criteria of efficiency of power supply to individual households using thermo- and photovoltaic converters // Applied Solar Energy. - Allerton Press. Inc., 2010. – vol. 46, N 3. - pp. 169-171.
4. Abdurakhmanov G., Vakhidova G. S., Tursunov L. Interaction of RuO₂ and Lead-Silicate Glass in Thick-Film Resistors // World Journal of Condensed Matter Physics. - Irvine (USA), 2011. – vol. 1, N 1. – pp. 1-5.
5. Abdurakhmanov G. Effect of Glass Composition on the Thermal Expansion of Relict Crystals of RuO₂ in Doped Lead-Silicate Glasses (Thick Film Resistors // Journal of Modern Physics - Irvine (USA), 2011. – vol. 2, N 7. – pp. 651-653.
6. Abdurakhmanov G. On the Conduction Mechanism of Silicate Glass Doped by Oxide Compounds of Ruthenium (Thick Film Resistors). 1. Diffusion and Percolation Levels // World Journal Condensed Matter Physics - Irvine CA (USA), 2011. – vol. 1, N 2. – pp. 19-23.
7. Abdurakhmanov G. On the Conduction Mechanism of Silicate Glass Doped by Oxide Compounds of Ruthenium (Thick Film Resistors). 2. Nanocrystals in the Glass and Charge Carrier's Localization // American Journal of Materials Science – Rosemead (USA), 2011. – vol. 1, N 1. – pp. 12-17.
8. Abdurakhmanov G., Zakhidov R. A., Mamatqulova S. A. Advanced materials for solar thermoelectric transducers // Applied Solar Energy. - Allerton Press. Inc., 2012. - vol. 48, N 1. – pp. 10-13.
9. Abdurakhmanov G., Vakhidova G. S. Structural Transitions of Silicate Nanocrystals in the Glass // American Journal of Materials Science. – Rosemead (USA), 2012. – vol. 2, N 1. – pp. 37-40.
10. Abdurakhmanov G. On the Conduction Mechanism of Silicate Glass Doped by Oxide Compounds of Ruthenium (Thick Film Resistors). 3. The minimum of temperature dependence of resistivity // World Journal of Condensed Matter Physics - Irvine CA (USA), 2014. – vol. 4, N 3. – pp. 166-178.
11. Абдурахманов Г., Магруппов М. А., Мирахмедов Ш. М., Хамидов Ш. Р. Некоторые свойства двуокиси рутения и резистивной композиции на ее основе // Известия АН РУз, серия физ.-мат. наук. - Ташкент, 1988. - №2. - С. 62-64.
12. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Влияние окиси алюминия на структуру свинцово-силикатных стекол и электрические свойства резистивных композиций на их основе // Известия АН РУз, серия физ.-мат. наук. - Ташкент, 1989. - № 1. – С. 67-70.
13. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Характер проводимости двуокиси рутения, используемой в толсто пленочных резистивных композициях // Известия АН РУз, серия физ.-мат. наук. - Ташкент, 1989. - № 2. - С. 83-85.
14. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Взаимодействие стекла и двуокиси рутения в резистивной композиции // ДАН РУз. - Ташкент, 1989. - № 12. – С. 17-19.
15. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Исследование свинцовосиликатных стекол и толсто пленочных резистивных композиций на их основе методом EXAFS // ДАН РУз. – Ташкент, 1995. - № 2. – С. 17-19.

16. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Диффузия и электропроводность в толсто пленочных резисторах // ДАН РУз. - Ташкент, 1995. - №1. - С. 19-21.
17. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Микронеоднородность силикатного стекла, фракционирование и свойства толсто пленочных резистивных композиций // ДАН РУз. Ташкент, 1996. - № 7. - С. 27–29.
18. Абдурахманов Г., Брынских Л. Ю., Вахидова Г. С., Абдурахманова Н. Г. Проявление структурных превращений микрокристаллитов в свинцовосиликатном стекле, легированном двуокисью рутения // Uzbek Journal of Physics. – Tashkent, 2005. – vol. 7, N 3. – pp. 197-203.
19. Абдурахманов Г. Влияние диффузии на порог протекания в толсто пленочных резисторах // Uzbek Journal of Physics. – Tashkent, 2009. – vol. 11, N 3. - pp. 207-211.
20. Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N. G. Vakhidova G. S., Tursunov A. Kh. Evaluation of the transport parameters of RuO₂ doped lead-silicate glass from optical and infrared spectra // Uzbek Journal of Physics. – Tashkent, 2009. – v. 11, N 2. - pp. 141-144.

II бўлим (II часть; part II)

21. Abdurakhmanov G., Vahidova G.S. High temperature X-ray investigation of RuO₂ powders and RuO₂ thick film resistors // Proceedings MRS Fall Meeting. – Pittsburg (USA), 1994.- 4p.
22. Abdurakhmanov G., Vakhidova G. Diffusion of RuO₂ and PbRuO₃ into Lead Silicate Glasses // Proceedings MRS Fall Meeting. – Boston (USA), 1995.-4p.
23. Aburakhmanov G., Amanov Sh. High voltage ceramic isolators with resistive layer for potential linearizing// Proceedings 7- ISAM, September 2001. – Islamabad (Pakistan), 2001.-pp. 84-89.
24. Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N.G. Electrical Properties of Lead-Silicate Glass 2SiO₂-PbO Doped by Oxides of Some Metals // Proceedings First International Conference on Frontiers of Advanced Engineering Materials, FAEM-2004. – Lahore (Pakistan), 2004.- 4 p.
25. Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N.G., Vahidova G. S. Peculiarities of the structure, diffusion and conduction mechanism of the RuO₂ based thick film resistors // Second International Conference on Frontiers Advanced Engineering Materials, FAEM-2006.- Lahore (Pakistan), 2006.- 4 p.
26. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Влияние изменений структуры свинцовосиликатного стекла на электропроводность резистивных композиций по данным EXAFS// Новые материалы и приборы: Тез. докл. I Межд. конф., ноябрь 1994. - Ташкент, 1994.- С. 75.
27. Абдурахманов Г. Прецизионные высоковольтные толсто пленочные делители напряжения // Новые материалы и приборы: Тез. докл. I Межд. конф., ноябрь 1994. - Ташкент, 1994. - С. 204.
28. Абдурахманов Г. Высоковольтный толсто пленочный делитель напряжения для пропорциональной камеры // Новые материалы и приборы: Тез. докл. I Межд. конф., ноябрь 1994. - Ташкент, 1994.- С. 205.
29. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Влияние технологических факторов на структуру стекла SiO₂-PbO-BaO-MgO и на свойства резистивных композиций на их основе // Новые материалы и приборы: Тез. докл. I Межд. конф., ноябрь 1994. - Ташкент, 1994. - С. 78.
30. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Исследование структуры стекла системы SiO₂-PbO-B₂O₃-MnO₂-CuO // Новые материалы и приборы: Тез. докл. I Межд. конф., ноябрь 1994. - Ташкент, 1994. - С. 77.
31. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Свойства двуокиси рутения, используемой в резистивных композициях // Новые материалы и приборы: Тез. докл. I Межд. конф., ноябрь 1994. - Ташкент, 1994. - С. 76.

32. Абдурахманов Г., Аманов Ш. Высоковольтные керамические изоляторы с резистивными слоями для выравнивания потенциала // Международная конференция UzPES-3: Ташкент, 2002. – С. 208.
33. Абдурахманов Г. Высоковольтные толсто пленочные делители напряжения с частотной компенсацией // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Материалы международной конференции. - Ташкент, 2003. - С. 418.
34. Абдурахманов Г., Абдурахманова Н. Г., Вахидова Г. С. О состоянии частиц двуокиси рутения в толсто пленочных резисторах // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Материалы международной конференции. - Ташкент, 2006. - С. 331-335.
35. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. О минимальных структурных образованиях в свинцовосиликатном стекле $PbO \cdot 2SiO_2$ // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Материалы международной конференции. - Ташкент, 2006. - С. 329-331.
36. Abdurakhmanov G., Abdurakhmanova N. G. Structure transitions of the silicate nanocrystals in the silicate glass, doped by ruthenium dioxide // Actual problems of geology and geophysics: Proceedings of the International Conference.- Tashkent, 2007. - Ch. 2. - pp. 109-111.
37. Абдурахманов Г. Модель энергетических зон в легированном силикатном стекле // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Труды международной конференции. – Ташкент: ФТИ НПО «Физика-Солнце», 2010.- С. 323-325.
38. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Диффузия и уровни протекания в толсто пленочных резисторах // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Труды международной конференции. – Ташкент: ФТИ НПО «Физика-Солнце», 2010. – С. 320-323.
39. Абдурахманов Г., Маматкулова С. А. Влияние крупных катионов на термоэлектрические свойства легированных силикатных стекол // Фундаментальные и прикладные вопросы физики: Труды международной конференции. – Ташкент: ФТИ НПО «Физика-Солнце», 2010. – С. 326-328.
40. Абдурахманов Г., Абдурахманова Н. Г. Диффузия и порог протекания в силикатных стеклах, легированных оксидами металлов // Физика в Узбекистане: Материалы республиканской конференции. - Ташкент, 2003. - С. 41-42.
41. Абдурахманов Г. Свойства и применение свинцовосиликатных стекол, легированных оксидами металлов // Физика в Узбекистане: Материалы республиканской конференции. - Ташкент, 2005. - С. 42-45.
42. Абдурахманов Г., Зверева Л. А. Структурные особенности простейших силикатных стекол и свойства резистивных композиций на их основе // Обеспечение новыми материалами изделий электронной техники в новой пятилетке: Материалы отраслевого совещания (Пенза, 1985). - М.: Изд-во ЦНИИ Электроника, 1985.- С. 31-35.
43. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Проявление механизма протекания в рутениевых резистивных композициях// Республиканская конференция молодых физиков: Тез. докл. - Ташкент, 1988. - С. 46–48.
44. Абдурахманов Г., Вахидова Г. С. Влияние изменений структуры толсто пленочных рутениевых резистивных композиций на их электрические свойства. - Ташкент, 1989. – 7 с. – Деп. в УзНИИНТИ. 21.09.1989, №1111.

Автореферат “Ўзбекистон физика журналы” тахриятида
тахрирдан ўтказилди (« ____ » _____ 2014 й.)

Босишга рухсат этилди: 29.07.2014
Ҳажми: 4,5. Адади: 100. Буюртма: № 124
“Yadro fizikasi instituti” босмохонасида босилди.
100214, Тошкент ш., Улуғбек қўргони, ЯФИ.

