ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

КРИВОРОТОВ ВАЛЕРИЙ ФЕДОРОВИЧ

СУПЕРИОНЛИ ТРИФТОРИДЛАРДА LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) КООПЕРАТИВ ЖАРАЁНЛАР ВА ИЧКИ ҲАРАКАТЛАНИШНИНГ СТРУКТУРАВИЙ ВА ДИНАМИК ПАРАМЕТРЛАРИ

01.04.03 – Молекуляр физика ва иссиқлик физикаси

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2019

УДК: 536.46:535

Докторлик (DSc)диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской (DSc) диссертации

Content of the of doctoral (DSc) dissertation Abstract

Криворотов Валерий Федорович
Суперионли трифторидларда LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) кооператив жараёнлар ва ички харакатланишнинг структуравий ва динамик параметрлари ……..……. 3

Криворотов Валерий Федорович
Структурные и динамические параметры внутреннего движения и кооперативные процессы в суперионных трифторидах LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) ……....27

Krivorotov Valeriy Fedorovich
Structural and dynamical parameters of internal motion and cooperative processes in superionic trifluorides LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) …….…… …51

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works …….55

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

КРИВОРОТОВ ВАЛЕРИЙ ФЕДОРОВИЧ

СУПЕРИОНЛИ ТРИФТОРИДЛАРДА LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) КООПЕРАТИВ ЖАРАЁНЛАР ВА ИЧКИ ХАРАКАТЛАНИШНИНГ СТРУКТУРАВИЙ ВА ДИНАМИК ПАРАМЕТРЛАРИ

01.04.03 – Молекуляр физика ва иссиқлик физикаси

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2019.2.DSc/FM137 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасига (www.iplt.uz) ва “Ziyonet” ахборот таълим порталига (www.ziyonet.uz) жойлаштирган.

Илмий маслаҳатчи:	**Мирзаев Сирожиддин Зайниевич** физика-математика фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	**Мамадалимов Абдугафур Тишабаевич** физика-математика фанлари доктори, академик
	Оксенгендлер Борис Леонидович физика-математика фанлари доктори, профессор
	Ибрагимова Эльвира Меметовна физика-математика фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот	**Физика-техника институти**

Диссертация ҳимояси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.30.05.2018.FM/T65.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «____»_____ соат ____даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./факс: (+99871) 262-32-54, email: info@iplt.uz, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).

Диссертация билан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел: (+99871) 262-31-69.

Диссертация автореферати 2019 йил «____»_____ куни тарқатилди.

(2019 йил «____»_____даги _____рақамли реестр баённомаси).

Х.Б. Ашуров
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Д.Т. Усманов
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, ф.-м.ф.д., катта илмий ходим

С.А. Бахрамов
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, ф.-м.ф.д., профессор, академик

КИРИШ (докторлик (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Жаҳонда, сўнги йилларда баъзи қаттиқ жисмли материалларда аномал интенсив ички ҳаракатланиш, уларнинг техника ва энергетиканинг кўп соҳаларида муваффақиятли қўлланилиш қонуниятлари ва хоссаларини ўрганиш билан боғлиқ бўлган, қаттиқ жисмлар физикаси ва физикавий кимё ҳамда молекуляр физика соҳалари туташган жойда вужудга келган, янги физика ва кимё йўналишлари билан аниқланувчи тартибсиз қаттиқ тизимларни тадқиқ қилишга бўлган қизиқиш пайдо бўлди. Бундан ташқари, ноодатий тез ички ҳаракатланиш ҳодисалари етарли даражада кенг соҳадаги кўпгина моддаларда, хусусан суперион (СИ) ёки қаттик электролит деб номланувчи аномал юқори ички ҳаракатчанликка эга бўлган ионли материалларда содир бўлади. Кўп ҳолларда СИ турдаги ўтказгичларларнинг ион ўтказувчанлик қиймати кучли эликтролитли эритмалар ва қотишмаларнинг ўзига хос бўлган қийматига яқин. Ҳозирги кунда, ўзига хос моддалар синфини ҳосил қилувчи СИ материаллар ўзининг ноодатий, қаттиқ жисмлар физикаси ва физикавий кимёнинг фундаментал муаммолари нуқтаи назаридан ҳамда амалий жиҳатдан фавқулотда ғоятда қизиқ, ажойиб хусусияти билан кенг доирадаги тадқиқотчиларнинг эътиборини ўзига тортмоқда

Бугунги кунда, дунёда электр энергиясининг иккиламчи автоном манбаларини - юқори зичликка эга аккумуляторлар ва батареялар, энергияни тўпловчи конденсаторлар, шунингдек электрохром дисплейлар, турли хил маълумот конверторлар, турли моддалар таркибини таҳлил қилиш учун электрокимёвий сенсорлар ва бошқа функционал электр қурилмаларни яратишда СИ материаллар муваффақиятли қўлланилмоқда.

Ўзбекистон Республикасида бугунги кунда анион турдаги СИ ўтказгичли материаллар синфининг ўзига хос хусусиятларини ўрганишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. LnF_3 (Ln–La, Ce, Pr) СИ кристаллари мисолида кристалл панжарадаги “эриш” нинг физик моделлари тўғрисидаги тадқиқотлар ва фазавий ўтиш соҳасидаги ички кристаллик потенциал рельфлар динамикасининг тавсифи янги истиқболли материаллар олишда долзарб аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади. Мамлакатимизда илм-фаннинг муваффақиятли ривожланиши учун муҳим аҳамиятга эга бўлган фундаментал тадқиқотлар ва ишланмаларнинг асосий йўналишлари ва уларни амалий қўллаш Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича 2017 - 2021 йилларга мўлжалланган стратегияда ўз аксини топган.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноати ривожланишининг устиворлиги тўғрисида»ги Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар Академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-

ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларишга мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг II. «Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи[1].

СИ ўтказгичларнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш бўйича илмий тадқиқотлар илмий марказларда ва олий таълим муассасаларида, жумладан: Москва давлат университетида (Россия), Токио университетида (Япония), Қаттиқ жисм кимёси институтида (Франция), Ноорганик моддалар физик-кимё институтида (Марокко), Санкт-Петербург электротехника университети (Россия), Санкт-Петербург давлат университети (Россия), Россия Фанлар Академияси кристаллография институти (Россия), Хитой технология университети (Хитой Халқ Республикаси)да олиб борилмоқда.

Замонавий материалшуносликда, шу жумладан юқори ўтказувчан янги наноўлчамли тизимларни олиш бўйича ва наноструктурали материалларда ион ўтказувчанликни тадқиқ қилишда жаҳон миқёсида долзарб муаммолар ҳал қилинган ва қуйидаги муҳим илмий натижалар олинган: бирикмаларнинг акустик, структуравий, электр ва иссиқлик физикавий хоссалари (Ноорганик моддалар физик-кимё институти, Марокко); LnF_3 панжарадаги ионли ҳаракат энергетик параметрларининг ўзига хос жихатлари (Санкт-Петербург электротехника университети, Россия); фазавий ўтиш соҳасида ҳаракатчан ионлар кўчиши ва тузилиши (Санкт-Петербург давлат университети, Россия), LnF_3 тартибсизланган панжаранинг кенг температуралар интервалида ҳаракатчан ионларнинг энтальпияси ва энтропияси (Санкт-Петербург университети қошидаги Физика институти, Россия); пленкали ва кукунли СИ материаллардаги ионли ўтказувчанлик (Россия Фанлар Академияси кристаллография институти, Россия) аниқланган.

Ҳозирги вақтда жаҳонда илмий-техник тадқиқотларнинг аксарияти асосан янги авлод ион ўтказувчан материаллар олишга, СИ ўтказгичлар физикасининг фундаментал муаммоларини ўрганишга ва ишлаб чиқариш саноатида самарали қўллашга қаратилган, жумладан, юқори ўтказувчанликка эга бўлган наноструктурали бирикмалар синтез усулларини олиш, жуда катта сиғимли ионистерларни ва термик бошқарувчи элементларни ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг етакчи олимлари томонидан хона ҳарорати яқинида юқори ўтказувчанликка эга бўлган СИ материалларини олиш ва ўрганиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Рандоур А., Муҳаммад Омари, Иванов-Шиц А., Тиен С., Чарная Э., Алиев Э. муаллифлар бирикмаларнинг электро- ва термофизик хусусиятларининг физик усуллардан кенг фойдаланган ҳолда ўрганишган. LnF_3 панжарасидаги

[1]Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқот шарҳи қуйидаги манбалар асосида олиб борилди: https://journals.aps.org, https://ufn.ru, lettersonmaterials.com, phys.org, iopscience.iop.org, journals.ioffe.ru, Web of Science, Scopus, Springer, ResearchGate ва бошқа адабиет манбаларидан.

ион ҳаракати энергиясининг ўзига хос хусусиятлари Kruk A., Мурин И., Jean Senegas, Привалов А., Adams S. томонидан ЯМР спектроскопия ва валент боғлар усуллари ёрдамида, Чарная Э. Ва Плотников П. томонидан акустик-оптик усуллари орқали, Gotlib I. ва Murin I. томонидан эса молекуляр динамика усули ёрдамида ўрганилган. Шу сабабларга кўра, LnF_3 кристалларининг анионли панжарасининг "эриш" жараёнининг батафсил тавсифи етарли даражада аниқланмаган, физик механизмнинг тавсифи эса умумий тарзда берилган (муаллифлар Сорокин Н., Гуревич Ю.).

Ҳозирги кунда СИ ўтказгичлар физикасида структурали фазавий ўтишга эга СИ тартибсиз кристалл панжаралар модели нисбатан тўлиқ ёритиб берилган. Жумладан, AgI кристалли СИ учун «Строка» модели кумуш ионлари учун ўтказгич каналларидаги панжаралар симметриясининг ўзгариши ва ҳосил бўлиши билан T_c = 418 К критик температурада структуравий ўтишлар ҳосил бўлиши нуқтаи назаридан яхши ишлаб чиқилган. Кристалл панжаралари эришининг физик сабаблари ва материалнинг эриш температурасидан сезиларли кичик бўлган температураларда қаттиқ жисм панжараларидаги “квази-суюқ” ҳолатнинг ҳосил бўлиш факторлари тавсифи билан боғлиқ бўлган масалаларнинг аниқ ечимлари, панжара хусусий структурали тартибсизлиги ёйилган температуралар оралиғида СИ материаллари учун мавжуд эмас. СИ ўтказгичлар бўйича илмий адабиётларда қаттиқ электролит панжараларининг “эриши” бетартиб ионлар массиви ва уларнинг ғовакларида коллектив ўзаро таъсир орқали тушунтирилади, бу эса кооператив ходиса деб аталади. Гуревич Ю., Иванов-Шиц А. Tien C. муаллифлар кўрсатишича, тартибсизланган панжарадаги зарраларарo ўзаро таъсири, ички кристалл потенциал барьерларнинг анча камайган ҳолдагина вужудга келади ва интенсив ички ҳаракатини аниқлаб беради.

Ўзбекистон Республикасида ионлар ҳаракатининг кинетик ва динамик хусусиятларини аниқлаш бўйича академик П.К. Хабибуллаев ва профессор А. Алиевлар томонидан тадқиқотлар олиб борилган ҳамда кристалл панжаралари эришининг сабаблари ва материалнинг эриш температурасидан сезиларли кичик бўлган температураларда қаттиқ жисм панжараларидаги “квази-суюқ” ҳолатнинг ҳосил бўлиш механизмлари қисман тавсифлаб берилган. Ҳозирги кунда СИ ўтказгичларда кўп зарралар иштирокидаги ўзаро таъсир жараёнларининг физикавий қонуниятларини тавсифлаш фундаментал ва амалий аҳамиятга эга эканлиги билан ажралиб туради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Республикаси фанлар Академияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг ФА-Ф2-Ф 081 «Қаттиқ жисмли нано ўлчамдаги структураларнинг ҳосил бўлиш жараёнларининг механизмлари ва уларнинг электрик, иссиқлик физикавий, оптик ва магнит хусусиятларини тадқиқ қилиш» (1994-1998), CRDF Uzb-05 «Суперион ўтказгичлар асосида миниатурали кимёвий ток манбаларини ишлаб чиқиш» (2002-2004), CRDF Uzb-74(J) «Электр станциялари учун литий батереяларини ишлаб чиқиш»

(2006-2008), МР-30-2008 «Янги наноструктурали ва ультрадисперс композит материаллари ва кристалл нодир ер трифторидларида суперионли ҳаракатчанликни тадқиқ қилиш» (2008-2010), ОТ-Ф2-56 «LnF_3(Ln-La,Ce,Pr) нодир ер суперионли трифторидларида ички ҳаракат ва иссиқлик узатишнинг тўлқин шакли» (2017-2020) давлат илмий-техникавий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади кенг температуралар интервалида аномал интенсив ички ҳаракат механизмини ва асосий қонуниятларини ва LaF_3 структура турдаги СИ кристалларнинг “квази-суюқ” панжараларидаги зарраларараро (кооператив) ўзаро таъсир механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

LnF_3 СИ кристалларнинг тартибсизланган панжарасида фтор ионларининг ички ҳаракат энергетик параметрларини янгича интерпретация қилувчи микроскопик ёндошув доирасидаги моделнинг асосий ҳолатларини ишлаб чиқиш;

LaF_3 тартибсизланган “квази-суюқ” панжарасида зарраларараро коллектив ўзаро таъсир энергетик параметрларини тавсифловчи дипол-дипол яқинлашишда модел ишлаб чиқиш;

LnF_3 да СИ ҳолатнинг асосий термодинамик параметрлари – тартибсизланган панжара $h_d(T)$ энтальпиясини, “квази-суюқ” панжара $S_d(T)$ энтропиясини ва $F_d(T)$ эркин энергиясини аниқлаш;

LaF_3 кристалл панжаранинг қизиган ёқидан совуқроқ соҳасига алмашиб кўчаётган қоронғу ва ёруғ тасмалар дифракцион тасвирини ва бир жинсли қиздирилмаган LaF_3 кристалл панжарада иссиқлик кўчишнинг янги шаклини тавсифлаш.

Тадқиқотнинг объекти, 280-320 К температуралар интервалида юқори солиштирма ион ўтказувчанликка (~ 10^{-5}–10^{-4} См/см) эга бўлган, LnF_3 (Ln – La, Ce ва Pr) умумий формулали нодир ер енгил трифторидлар кристаллари ҳисобланади.

Тадқиқот предмети СИ LnF_3 кристаллар панжарасида фтор ионларининг интенсив ҳаракат муаммоси ва ячейка ичидаги ионлар харакатланиш энергия параметрларига таъсир қилувчи, “эрувчи“ кристалл панжарада кооператив эффектларнинг тавсифи хисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация мавзуси бўйича тадқиқот ишларини олиб боришда қуйидаги физик усуллардан фойдаланилди: ноэластик ёруғлик сочилиши (комбинацион ва квазиэластик ёруғлик сочилиши), мувозанат ва номувозанатли тизимлар статистик физикаси, кристаллар молекуляр оптикаси, турли сондаги ва қаттиқ жисм панжараларидаги хар хил муносабатдаги тартибли ва тартибсиз термодинамик очиқ системалар физикаси.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор ячейка ичида ионлар кўчиши билан боғлиқ параметрларнинг хақиқий қийматларини ифодаловчи, “квази-суюқ” панжарадаги фаоллаштирувчи жараёнлар энергетик параметларини тавсифловчи модел ишлаб чиқилган;

илк бор ёруғлик сочилишиниг тажриба ва моделли ҳисоблашлар маълумотларига асосан, LnF_3 кристаллари ДЭ ($T < T_c$) ва СИ ($T \geq T_c$) фазаларида мос равишда анионли панжаранинг тартибсизланиш E_a активация энергиялари ва потенциал барьерлар E_m қийматлари аниқланган;

илк бор фазавий ўтишлар соҳасида квазиэластик ёруғлик сочилиши маълумотлари асосида СИ LnF_3 кристаллари учун хар хил турдаги фтор ионларининг кўчиши учун ионлар ҳаракат яшаш вақти $(0{,}13–0{,}67)\cdot10^{-11}$ с, $(0{,}20–1{,}27)\cdot10^{-12}$ с ва $(0{,}56–1{,}27)\cdot10^{-13}$ с аниқланган;

илк бор дипол-дипол яқинлашишда нуқтавий Френкел нуқсонлар ўзаро таъсирини ўзида ифода этувчи модел ишлаб чиқилган;

илк бор аввал тажрибада кузатилмаган оптик эффект яъни лазер нурлари бир жинсли қиздирилмаган LnF_3 намунаси орқали ўтганда, юқори қизиган ёқдан камроқ қизиган соҳага йўналган югурувчи қоронғу ва ёруғ полосалар (тўлқинлар) кўринишидаги дифракцион манзара аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

ионлар фаол кўчишида зарур бўлган тугунлараро бўшлиқлар шаклланиш жараёнини тавсифловчи, LnF_3 кристаллари анионли панжараси учун “ажралган тугунлар” модели ишлаб чиқилган;

LnF_3 панжарасидаги ички ҳаракатнинг энергетик параметрларини эВ нинг юздан бир улушигача аниқликда янги ҳисоблаш усули ишлаб чиқилган;

LnF_3 кристаллари панжарасининг тартибсизланиш жараёни энергетик параметрларига кооператив эффектлар улушини тавсифловчи, дипол-дипол яқинлашиш доирасидаги фазавий ўтиш соҳасида зарраларараро ўзаро таъсир ҳисоблаш усули ишлаб чиқилган;

суперион ҳолатининг фазавий ўтиш соҳасида энергетик параметрларини термик бошқариш имконияти аниқланган;

микроионика ва электроника ихчам қурилмалар қисмларини самарали совутиш учун LnF_3 СИ кристалл бир жинсли қизимаган панжарасининг иссиқлик энергиясини узатиш усули ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги умум қабул қилинган илмий қарашлар, маълум физик қонунлар ва экспериментал усуллар, конденсирланган ҳолатлар физикасида апробация қилинган ва фойдаланилган LnF_3 кристалл панжарасида “квази-суюқ” ҳолатларнинг пайдо бўлиш жараёнларини ўрганишда тадбиқ қилиниши билан таъминланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, LnF_3 панжарасида ички ҳаракатнинг энергетик параметрларини ҳисоблашнинг янги усулини ишлаб чиқилганлиги, ушбу турдаги кристалларда фазавий ўтишнинг шаклланиш механизмини ва LnF_3 бир жинсли қиздирилмаган намунаси орқали лазер нури ўтишидаги оптик эффект механизмини тушунтириш билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти юқори ионли ўтказувчанликка эга янги авлод наноматериаллар олиш ва ҳисоблаш параметрлари орқали наноматериаллар хоссаларини бошқаришнинг янги мезонларини яратиш билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Суперионли трифторидларда LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) кооператив жараёнлар ва ички ҳаракатланишнинг структуравий ва динамик хусусиятларини аниқлаш асосида:

ҳаракатланувчи фтор ионлар концентрациясининг ҳарорат динамикаси ҳақидаги тажриба натижалари А14-Ф024 рақамли «Берилган хусусиятларга эга оптик қопламаларни яратиш учун катта Қуёш печида нанокомпозитли материаллар ишлаб чиқариш технологиясини ишлаб чиқиш» лойиҳасида қуёшли элементларда анти акс эттирувчи қопламаларни олишдаги тадқиқотларда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2019 йил 25 июлдаги 2/1255-2049-сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш композит наноматериалларга асосланган анти акс эттирувчи қопламаларни ишлатишда пластмасса учун нурланишни 4,7% га ва шишали асослар учун 2,2 % га оширишга ҳамда қуёш батареяларнинг ФИКни ошириш имконини берган;

ҳаракатчан ионларнинг ўз-ўзини ташкил этиш модели ва бир хилда қиздирилмаган кристалл панжараларда ионларнинг оммавий микрокўчишлари орқали ортиқча иссиқлик энергияси ҳисоблаш натижалари ОТ–Ф-2–061 рақамли «Яримўтказгичлардаги ва ўлчамли квант ўралардаги қутбли фотогалваник эффектлар» лойиҳасида турли хил панжара конфигурациясига эга бўлган ионлар массивида мобил ионнинг энергия параметрларини моделли ҳисоблашларида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта таълим вазирлигининг 2019 йил 29 июлдаги 89-03-2835-сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш турли хил панжара конфигурациясига эга бўлган ионлар массивида мобил ионнинг энергия параметрларини ўрганиш чегараларини кенгайтиришга имкон берган;

иссиқлик узатишни тавсифлашдаги янги ёндашув ва солиштирма иссиқлик сиғимининг ҳароратга боғлиқлиги бўйича олинган илмий натижалар хорижий журналларда (Physics of the Solid State, 44, 2002, 1085—1092, IF=0,95; Physics of the Solid State, 45, 2003, 2093—2098, IF=0,95; Physics of the Solid State, 46, 2004, 1933—1934, IF=0,95) янги назарий ёндашувларни синаб кўриш, метастабил оптик ютилиш ва тетраборат литий Li2B4O7 кристалларининг люминесценция қонуниятларини аниқлаш, LiCuVO4 кристаллдаги суперионли кўчиш мавжудлигини ўрнатиш ва LiCuVO4 суперион кристаллдаги иссиқлик сиғимини ўзгариши бўйича янги экспериментал маълумотларни олиш учун қўлланилган. Илмий натижалардан фойдаланиш Li2B4O7 литий тетраборат кристалларининг метастабил оптик ютилиши ва люминесценциясининг янги қонуниятларини ўрнатишга, LiCuVO4 кристаллда суперионли кўчишнинг мавжудлигини ўрнатишга ва суперионли LiCuVO4 кристаллнинг иссиқлик сиғими ўзгариши бўйича янги тажрибавий маълумотларини олишга имкон берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот ишининг асосий натижалари 11 та халқаро ва республика илмий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича асосий натижалар 34 та илмий ишларда чоп этилган, улардан 1 таси монография, махаллий нашрлардаги 11 та мақолада чоп этилган ва Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсиф этилган нашрлардаги 11 та мақолада чоп этилган.

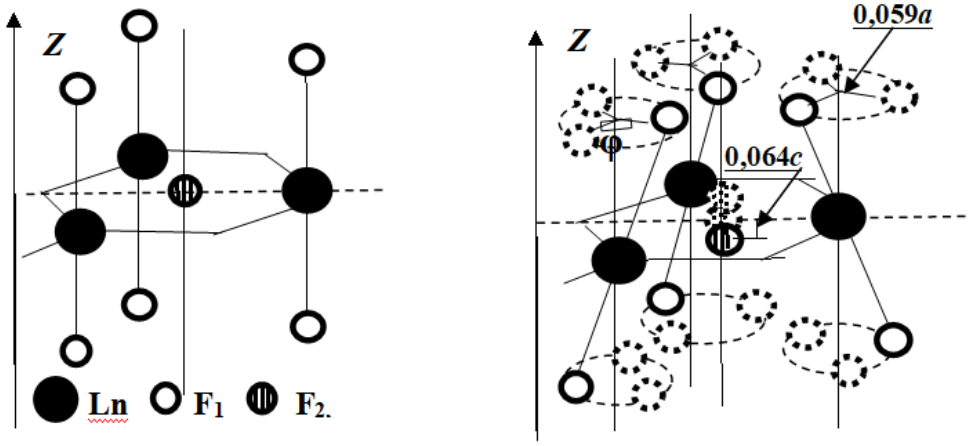
Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан ташкил топган. Диссертациянинг ҳажми 52 та расм, 5 та жадвал ва 145 та фойдаланилган адабиётлар рўйхати билан бирга 198 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Диссертациянинг кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва муҳимлиги асослаб берилган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, объекти ва предмети тавсифланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр қилинган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича қисқа маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Қаттиқ жисмларда ионли кўчишлар: суперионли ўтказгичларда ионли ҳаракатнинг қонуниятлари ва ўзига хос хусусиятлари» деб номланган биринчи бобида ҳар хил турдаги структуравий ўзгаришларга эга қаттиқ электролитларда аномал интенсив ички ҳаракатланиш муаммоларининг ечимига доир қисқача адабиётлар шарҳи келтирилган. Қаттиқ жисмларда ички харакатлашнинг энергетик ва вақт параметрлари – тартибсиз панжаралар E_a активация энергияси ва зарралар ҳаракатини чегараловчи E_m потенциал барьерани аниқлаш имконини берувчи ноэластик ёруғлик сочилиши – комбинацион сочилиш (КС) ва квазиэластик ёруғлик сочилишлари батафсил ўрганилди.

Диссертациянинг «LnF_3 кристалларида структуравий тартибсизликни тадқиқ қилиш учун экспериментал қурилмалар ва усуллар» деб номланувчи иккинчи бобида тадқиқот объекти сифатида олинган нодир ер LnF_3 трифторидларнинг ўзига хос структуравий хусусиятлари қараб чиқилган ва кристалларда струкутавий тартибсизликни тадқиқ қилишни амалга ошириш учун қурилмалар тавсифи келтирилган.



а) LnF_3 кристалларининг идеал гексагонал структураси

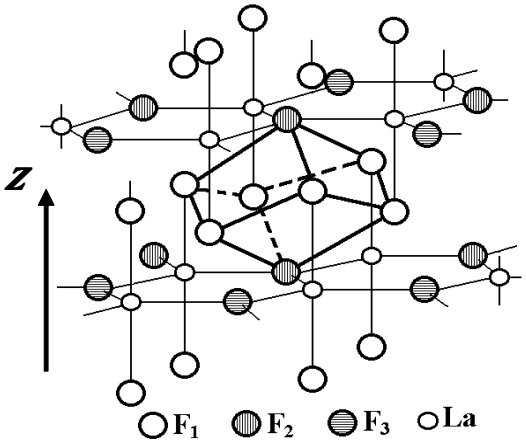
б) LnF_3 кристалларининг ҳақиқий тригонал структураси

1-расм. СИLnF_3 кристалларининг структуралар фрагменти

Ҳозирги кунда LnF_3 кристаллари изоструктуралар қаторига кирувчи, LnF_3 структураларига (тисонит структуралари) эга бўлиб, уларнинг тузилиши эса элементар ячейкада олтита ифодали бирликли тригонал системанинг $P\bar{3}c1$ фазовий гуруҳлари билан мос келади деб қабул қилинган.

Бу ерда, хақиқий структура идеаллаштирилган гексагонал $P6_3\ mcm$ структураларидан бирмунча “кам” оғишга эга (1 б-расм).

2-расмда икки қўшни анион-катион (асосли) текисликлар қўшилган LnF_3 идеаллаштирилган структуралари тасвирланган (юқорида фтор ионларининг “кичик” кўчиши келтирилмаган). Расмдан кўриниб турибдики икки қўшни анион-катион текисликлари орасидан бир нечта ромбоэдрик бўшлиқни ажратиб олиш мумкин. Кейинчалик, бундай бўшлиқларнинг ўртача ўлчами фтор ионлари ўлчамининг 96 % аторофида ташкил қилиши кўрсатилади. 2-расмда F_2 ионлар “қалпоқчалари” орасидаги кўпёқ ромбоэдрик тугунлар оралиғидан иборат.



Ромб кўринишидаги кўп қиррали тугунлараро текислик

2-расм. Тугунли идеаллаштирилган LnF_3 панжаралар фрагменти

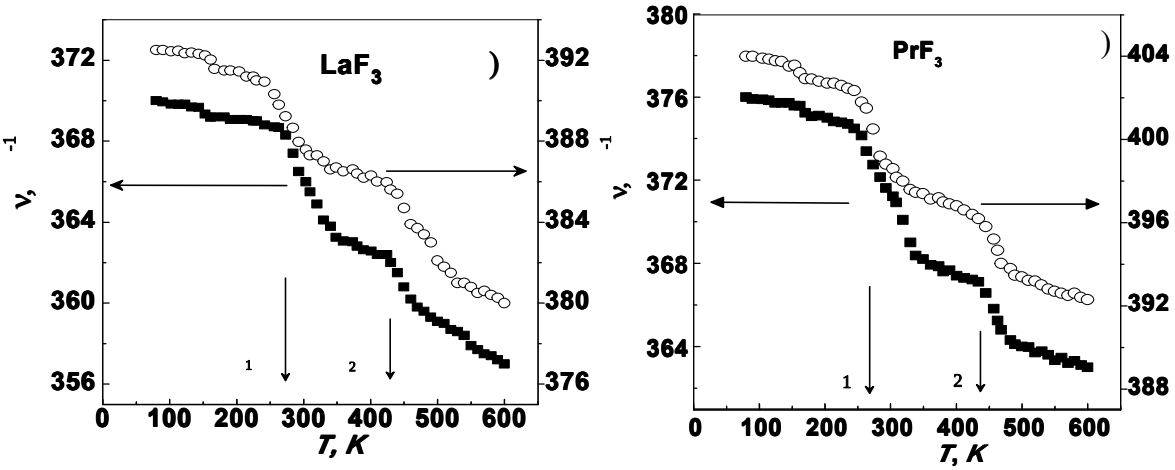
Ўхшаш тугунлар оралиғи (1-б расмда яқин локал минимумлар бўйича ички тугунли фтор ионларнинг микро силжиши ҳисобга олган ҳолда кўрсатилган) иссиқлик кўринишида деярли фтор ионлари ўлчамигача ошиши ва фтор ионларининг кўчишида фаол иштирок этиши кўрсатилган.

Биз томондан яратилган температурали қурилма намунанинг кичик ва нисбатан юқори температураларида ёруғлик сочилиш спектрларини олиш имконини беради. Паст температурали диапазон 80 – 310 К, юқори температурали соҳа эса 290 – 640 К температурлар соҳасини ташкил қилади.

Диссертациянинг “LnF_3 кристалл панжаралари тартибсизланиш жараёнининг структуравий параметрлари” деб номланувчи учинчи бобида анион панжараларида интенсив ҳаракатланишнинг физик механизмларини аниқлаш мақсадида LnF_3 кристаллари бир нечта КС чизиқи параметрларининг температуравий хоссалари таҳлили натижасида олинган тадқиқот натижалари келтирилган.

3-расмда КС чизиқлари 370, 392 $см^{-1}$ (LaF_3) ва 404 $см^{-1}$ (PrF_3) частоталарини температурага боғлиқлиги келтирилган. Тригонал структуралар ва LnF_3 трифторид ЯМР спектрлари натижалари учун симметрик муносабатни ҳисобга олиб, F_1 ионлар тугунида бир- бири билан, $\varphi = 120^0$ чизиқли бурчак остида ажралган *XY* текисликларида учта локал минимумларга эга бўлиши кўрсатилган (1 б ва 4-расмлар). Бундай минимумлар 5-расмнинг чап томонида қора нуқталар билан белгиланган. LaF_3 панжаралар учун бундай тугунлар оралиқлар ўлчамларини аниқлаш учун ҳисоблаш ишлари келтирилган.

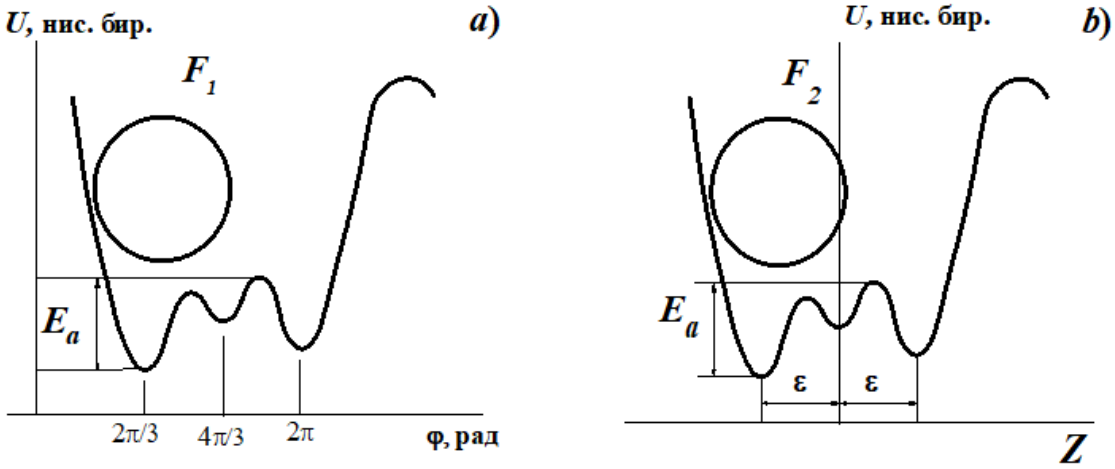
СИ фазадаги энг кўп тартибсиз ионлар сони тугунлар орасидаги ионлар сонидан икки марта кам, тартибсиз ионлар чегаравий (максимал) улуши эса $n_{max}= 0{,}5N_2/N_1 = 3/18 \approx 0{,}16$ га тенг ($N_1 = 18$ –ячейкадаги ионларнинг умумий сони, $N_2 = 6$ – потенциал тугунлар оралиғининг тўлиқ сони).



а) 370, 392 см $^{-1}$ тебраниш чизиқлари

б) 376, 404 см $^{-1}$ тебраниш чизиқлари

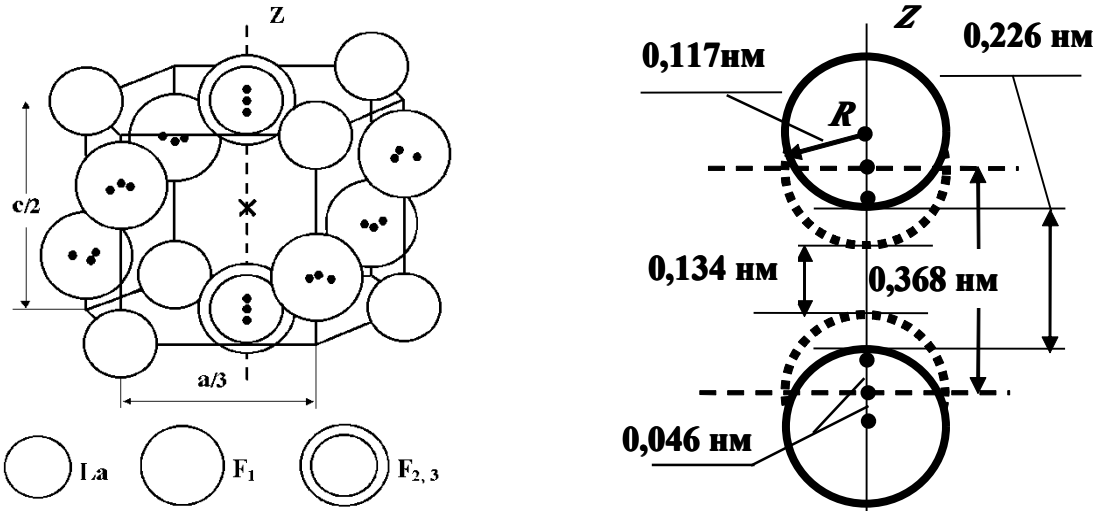
3-расм. КС чизиқлари частоталарининг температурага боғлиқлиги



а) F_1 ионлар панжарасида ажралган тугунлар

б) F_2 ионлар панжарасида ажралган тугунлар

4-расм. Анионли панжара тугунларида энергетик рельефлар схемаси



Марказдаги крест – тугунлар оралиғи

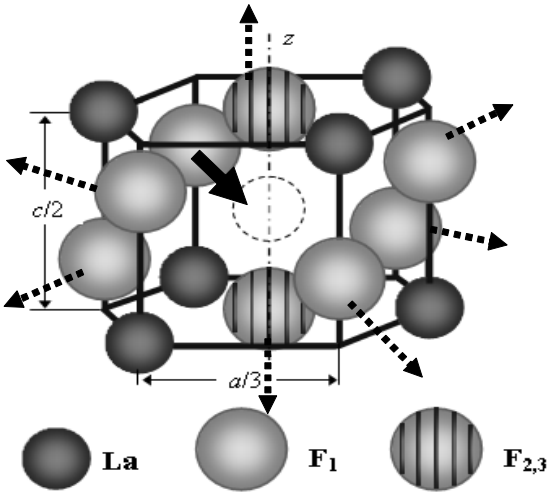
Тугунлар оралиғи ҳосил бўлиш схемаси

5-расм. Кристалл панжарада нисбатан катта тугунлараро бўшлиқнинг хосил бўлишини аниқловчи LaF_3 структуранинг ўзига хос хусусиятлари

Диссертациянинг “LnF_3 кристалларида фазавий ўтишлар соҳасида ионли ҳаракатланишнинг энергетик параметрлари” деб номланувчи тўртинчи бобида ноэластик ёруғлик сочилиши бўйича олинган тажриба натижалари асосида СИ LnF_3 кристалларида ички ҳаракатланишнинг энергетик параметрлари ўрганилган ҳамда ДЭ ва СИ холатлар учун динамик харакеристикалар тавсифланган. Бобнинг бошида оптик тажриба натижалари талқин қилувчи янги ёндашув тавсифланган. LnF_3 кристалларининг тебраниш спектрларида чизиқлар кенглиги Γ нинг 250-420 К температуралар соҳасида биринчи яқинлашишдаги (кичик ангармоник улушни ҳисобга олмаганда) температуравий боғлиқлиги қуйидагича ифодаланиши кўрсатилган:

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

Бу ерда Γ_0 – юқори температурадаги спектр чизиқлари кенглиги, E_a – бир ажоалган ҳолатдан бошқасига ўтган зарралар (ионлар) кўчиши билан боғлиқ активация энергияси. СИ кристалларида кўчиб юрадиган ионлар диссипация энергияларини таҳлил қилиш асосида, бундай ионлар иссиқлик энергияси, асосан янги панжарали ҳолатда потенциал энергияларнинг ортиши, шунингдек фтор ионлари кўчишини “сезувчи” яқин N зарралар ортирма потенциал энергияси кечувида бўлиши кўрсатиб берилган.



Пунктир стрелкалар фтор ионларининг тахминий кўчишини ифодалайди

6-расм. F_1 ионларнинг тугунлар орасига ўтишида, LaF_3 панжарада фтор ионларининг кичик силжишлар схемаси

Энг яқин жойлашган N анионлар орасидаги кўчиб юрувчи ионлар иссиқлик энергияси тақсимотининг аниқ шакли маълум эмас, биринчи яқинлашишда (6-расм), E_a энергия, кўчиб юрувчи ионлар ва энг яқин N фтор ионлари орасида тенг тақсимланади деб қабул қилиш мумкин.

Бошқача айтганда, бирлик актда E_a деб номланувчи тартибсиз панжаралар энергияси, панжара энергияларнинг ортиши, кўчиб юрувчи ионларни қўшиб хисобга олганда $N + 1$ зарраларга тўғри келувчи E_a энергияларнинг тақсиоти кўринишида мавжуд бўлади.

Бунда, тугунлар орасидаги ҳар бир ион улар энергетик ҳолатларларнинг квантланиши билан мос ҳолда ΔE_a ўртача энергияга эга бўлади. Кўпчилик ҳолларда, тебраниш чизиқларининг кенглиги (1*) тенглама кўринишида ифодаланади, бу ерда E_a тартибсизлик активация энергияси ΔE_a энергия билан алмаштирилади

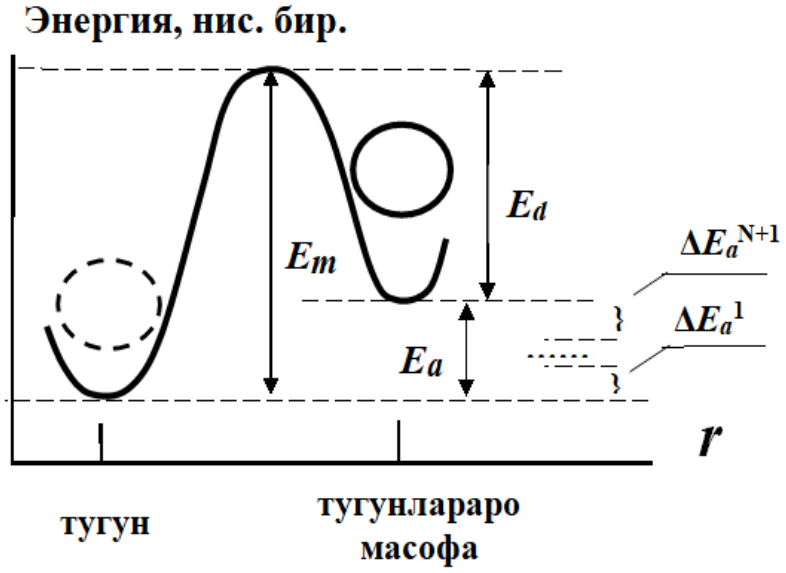
$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp(-\Delta E_a/kT). \qquad (1^*)$$

E_a энергиянинг физик хақиқий қийматини аниқлаш учун ΔE_a ва E_a энергияларни бир-бири билан боғловчи қуйидаги муносабатни ҳисобга олиш керак (7-расм):

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

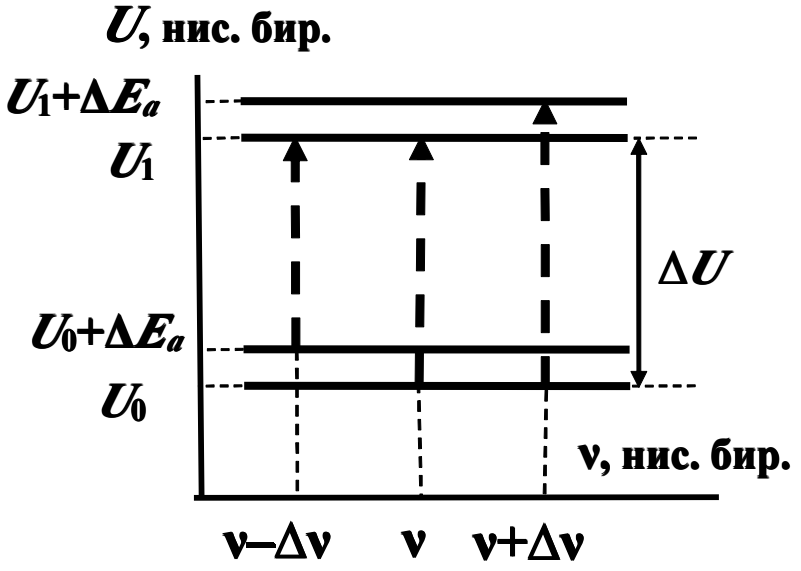
Агар, $\nu = \Delta U/h$ кўринишдаги тебраниш чизиқлари частотаси киритилса, у ҳолда ν катталик $U_0 \rightarrow U_1$ ўтишга мос келади ва асосий тебраниш частоталаридан бирига жавоб беради. У ҳолда ҳар бир анион тугунлараро энергияси ΔE_a, $\Delta\nu = \Delta E_a/h$ ифода билан мос холда, ажралувчи U_0 ва U_1 холатларнинг ғалаёнлантирувчи фактори ролини ўйнайди.

E_m ва E_d мос равиш-да фтор ионларининг миграция ва ҳаракат энергиялари, E_a – LnF_3 кристаллардаги анион панжаралари-нинг тартиб-сизлик энергияси LaF_3 ва PrF_3 учун 370 ва 376 $см^{-1}$ чизиқлари кенглиги Γ нинг $\ln(\Gamma/\Gamma_0)$ – $(1000/T)$ аррениус координаталарда температурага боғлиқлиги 9-расмда келтирилган.



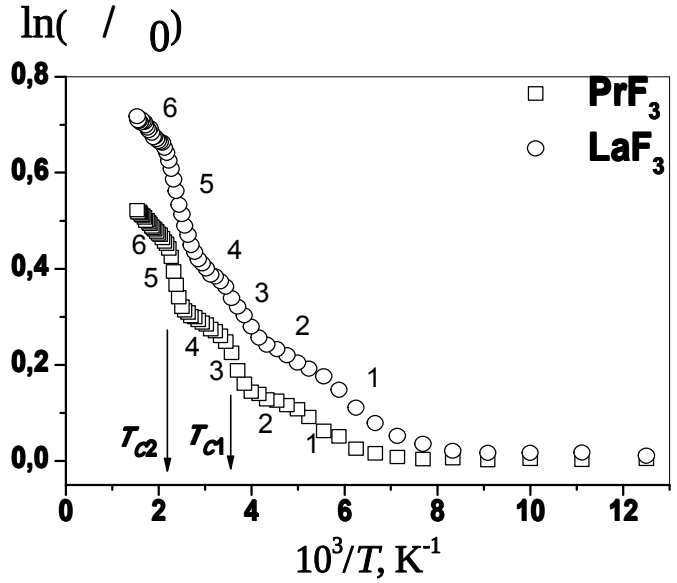
7-расм. Фтор ионларининг тугунлараро кўчишида потенциал рельеф профилининг модел схемаси

ДЭ фазада (3-соҳа) тартибсиз жараёнлар энергетик параметрлари LaF_3 учун $E_a \approx 0{,}20$ эВ ва PrF_3 учун $E_a \approx 0{,}22$ эВ қийматлар билан, СИ фазада (4-соҳа) LaF_3 ва PrF_3 учун эса $E_a = 0{,}04$ эВ қийматлар билан характерланади. 380-450 К температуралар соҳасида LaF_3 учун $E_a = 0{,}28$ эВ ва PrF_3 учун (5-соҳа) $E_a = 0{,}30$ эВ қийматлар F_2 ва F_3 панжаралар билан боғлиқ ҳолда активация энергияларнинг ўртача қийматини қийматлар билан характерланади. 380-450 К температуралар соҳасида LaF_3 учун $E_a = 0{,}28$ эВ ва PrF_3 учун (5-соҳа) $E_a = 0{,}30$ эВ қийматлар F_2 ва F_3 панжаралар билан боғлиқ ҳолда активация энергияларнинг ўртача қийматини характерлайди. LaF_3 учун $E_a = 0{,}06$ эВ ва PrF_3 учун $E_a = 0{,}07$ эВ эга бўлган қийматлар эса F_1, F_2 ва F_3 панжаралар орасидаги ионларнинг интенсив кўчиш жойига эга бўлганда СИ ҳолатларда тартибсиз панжаралар билан мос ҳолда 6-соҳанинг текис камайган қисми учун жавоб беради. Кенг температуралар интервали учун E_a ва ΔE_a энергиялар қийматлари 1-жадвалда келтирилган.



ΔE_a энергия - U_0 ва U_1 асосий тебраниш ҳолатларга ажралувчи ғалаёнлантирувчи фактор.

8-расм. “Эрувчи” панжаралар тугунларининг ионлари ғалаёнланиши хисобига ν часто-тали КС чизиқларининг кенгайиш схемаси



T_{c1} и T_{c2} нуқталар КС-чизиқлар параметрларини аномал хусусиятларга эга соҳасини ифодалайди

9-расм. LaF_3 и PrF_3учун 370 ва 376 $см^{-1}$ КС-чизиқлари кенлиги Γ нинг температурага боғлиқлиги

Бир грамм LaF_3 га (кристалнинг зичлиги 5,94 г/$см^3$га тенг) тўғри келувчи ионлар сони устида ҳисоблашлар олиб борилган ва $n_{max}= 8{,}78 \cdot 10^{20}$ татартибсиз F_1 ионлардан ташкил топганлиги кўрсатилган. Кейинчалик $\pm e$ зарядли жуфт нуқтавий нуқсонлар диполь нуқсонлари деб номланади. Квазисуюқ модели доирасида r_{ij} масофадаги иккита танланган диполь нуқсонлари ўртасидаги ўзаро таъсир энергияси қуйидаги кўринишда ифодаланади

$$U_{ij} = -(2/3)(P^2/\varepsilon r^3_{ij})^2(1/kT), \qquad (3)$$

Бу ерда $P = el$ – тугунлар орасидаги ионлар ва улар вокансиялари ҳосил қилган электр диполи, e – электрон заряди (F_1 ионлар заряди), l = 0,256 нм - LaF_3 учун диполь елкаси (яқин тугунлардан F_1 ионларнинг ўртача сакраш масофаси), ε = 2,60 – диэлектрик сингдирувчанликнинг юқори частотали чегараси, kT = 0,0228 эВ ($T = T_c$ = 263 К). Бу ерда $P = el$ – тугунлар орасидаги ионлар ва улар вокансиялари ҳосил қилган электр диполи, e – электрон заряди (F_1 ионлар заряди), l = 0,256 нм - LaF_3 учун

1-жадвал

LaF_3, CeF_3 ва PrF_3 кристаллардаги панжараларнинг КС-чизиғи кенгайиш активация энергияси ΔE_a (эВ) ва тартибсизлик активация энергияси E_a (эВ)

Температуралар интервали, К	LaF_3 (370 $см^{-1}$)		CeF_3 (384 $см^{-1}$)		PrF_3 (376 $см^{-1}$)		Ўлчаш хатолиги, эВ
	ΔE_a	E_a	ΔE_a	E_a	ΔE_a	E_a	
140-180 (1)	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
200-250 (2)	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
260-290 (3)	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$
300-370 (4)	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
380-450 (5)	$3{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$
460-620 (6)	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$

Изоҳ: ангармоник ҳадларни баҳолаш, 80-140 К соҳада КС - чизиғи кенглиги ўзгариши орқали амалга оширилган.

диполь елкаси (яқин тугунлардан F_1 ионларнинг ўртача сакраш масофаси), $\varepsilon = 2{,}60$ – диэлектрик сингдирувчанликнинг юқори частотали чегараси, $kT = 0{,}0228$ эВ ($T = T_c = 263$ К).

Ҳисоблашлар асосида, LaF_3 намуналарнинг ўртача ҳажмда, (3) ифода бўйича диполлар орасидаги ўзаро таъсир энергияси, n_c диполь нуқсонлари концентрацияси $(1/3)n_{max}$ га тенг бўлган ҳолда критик нуқта яқинидаги ионлар иссиқлик ҳаракати энергияси $kT_c = 0{,}0228$ эВ билан солиштирганда, масофа $r_{ij} = 1{,}068$ нм га тенг эканлиги аниқланган. Тартибсиз F_1 ионлар ва улар вакансиялари массивида, диполь нуқсонлар концентрацияси $n_c = (1/3)n_{max} = 2{,}92\cdot10^{20}$ $г^{-1}$ га тенг бўлганда коллектив (кооператив) ўзаро таъсир ҳосил бўлади. Қолган $(2/3)n_{max} = 5{,}86\cdot10^{20}$ $г^{-1}$ қисми $T > T_c$ да F_1 ионлар тартибсиз ҳолатда бўлади. Фононлардаги классик сочилишдан ташқари, СИ кристалларида панжаралар структуравий жойлашуви бўйича ионлар массавий кўчиши билан шартланган ҳолда кичик частоталарда ($\nu \le 10$ $см^{-1}$) квази эластик ёруғлик сочилиши (КЭЁС) деб номланувчи ёруғлик сочилиши ҳам кузатилади. Ғалаёнлантирувчи чизиқлар қуввати 20-25 мВт гача камайганда, 2–3 $см^{-1}$ ғалаёнланиш чизиқларига мос келган ва 2–40 $см^{-1}$ ораликда КЭЁС ёрдамида қайд этилган.

80-640 К температуралар оралиғида кузатилган маълум оптик контурга эга КЭЁС қанотлари компьютер аппроксимацияси энг кичик ҳатоликка эга (≈ 15–20 %) сочилиш экспериментал эгри чизиқлари бир нечта Лоренц контурлари йиғиндисидан иборат эканлигини кўрсатади

$$I_i = I_o^i[\Gamma_i^2/(\nu^2 + \Gamma_i^2)]. \qquad (4)$$

Бу ерда I_i – ν частотага мос i – лоренциандаги интенсивлик, I_o^i – $\nu = 0$ нуқтадаги интенсивлик, Γ_i – $I_o^i/2$ нуқтадаги ярим кенглик.

Турли температурадаги кичик частотали сочилишларнинг батафсил қараб чиқиш, ғалаёнланиш турига мос равишда, ўзининг характеристик релаксация вақти $\tau_i = \nu_i^{-1}$ дан келиб чиқиб КЭЁС спектрлари учта марказий Лоренц контурлари йиғиндисида ифодаланишини кўрсатади. Бу ерда $\nu_i = 2\pi\Gamma_i$ – LnF_3 панжарадаги i – релаксацион модалар ўртача частотаси.

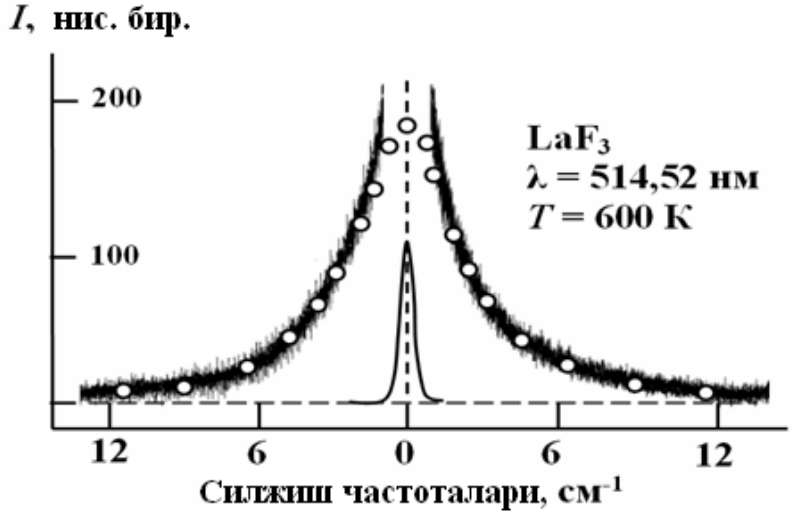
LaF_3 и CeF_3 учун уларнинг кенглиги 4-6 % дан катта бўлмаган қийматга фарқ қилувчи ўртача қиймати олинган параметрлар келтирилган. Ҳисоблашлар "тор" кўринишдаги лоренц контурлари ўртача қийматга келтирилган кенлик Γ_1 = 0,8–4,2 $см^{-1}$, "ўртача" лоренц кенглиги Γ_2 = 4,2–27 $см^{-1}$ ва "кенг" Γ_3 = 42–96 $см^{-1}$лоренц кенглигига эга эканлигини кўрсатади. КЭЁС тажриба натижаларидан лоренц кенглигини билган ҳолда, қуйидаги ифода орқали i-турдаги ўртача ғалаёнланиш вақти баҳоланган.

$$\Gamma_i = \nu_i/2\pi = 1/2\pi\tau_i \qquad (5)$$

Бешинчи ифода бўйича амалга оширилган ҳисоблашлар орқали, "тор" лоренц контурлари, LaF_3 и CeF_3 панжаралардаги ромбо шаклиидаги тугунлар орасидаги ҳар хил турдаги фтор ионлари билан боғлиқ $\tau_1 \approx (0{,}13–0{,}67)10^{-11}$ с релаксацион жараёнлар вақти, $\tau_2 \approx (0{,}20–1{,}27)10^{-12}$ с "ўртача" лоренциан вақти ва $\tau_3 \approx (0{,}56–1{,}27)10^{-13}$ с "кенг" лоренциан вақти аниқланди.

Умумий ҳолатда қуйидагича ёзиш мумкин (7-расм):

$$E_m = E_d + E_a. \qquad (6)$$



Ноль қийматга эга частотада лазер чизиқлари 10^4 марта камайганини кўрсатади.

10-расм.LaF_3 кристаллари КЭЁС спектрларининг "тор" лоренциан бўйича аппроксимацияси

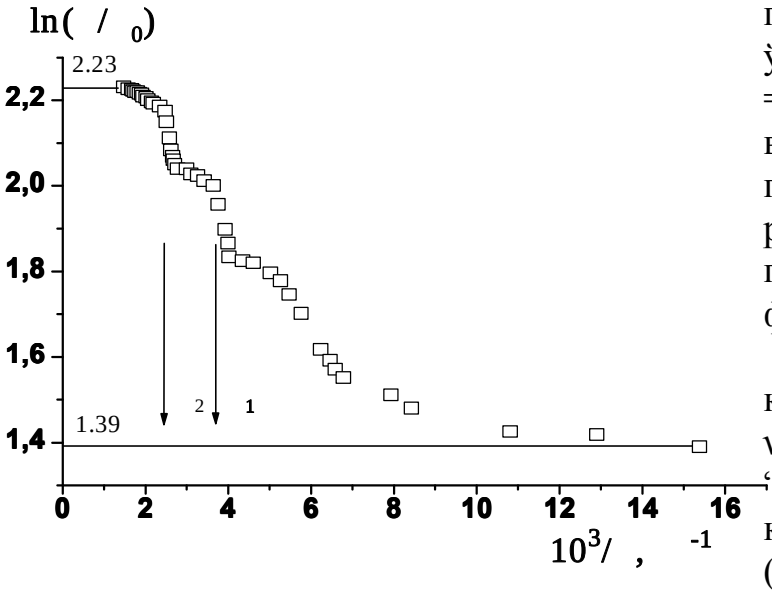
Олдин таъкидлаб ўтилганидек, тугунлар орасига ионлар ўтиши, бир-бирига яқин жойлашган ионларни муҳитнинг диэлектрик сингдирувчанлигини локал ўзгартириши билан шартланган катта

амплитудали иссиқлик тебранишга эга энергетик сатхларга ўтказади. У ҳолда *i*-квазиэластик пиклар кенглиги Γ_i нинг температурага боғлиқ равишда ўзгаришини ифодаловчи қуйидаги муносабат орқали N ионлардан хар бирининг ΔE_d ўртача ғалаёнланиш энергияси параметрини баҳолаш мумкин:

$$\Gamma_i = \nu_i/2\pi = (\ /2\pi) g\nu_o \times \exp(-\Delta E_d/kT) \qquad (7)$$

Умумий ҳолда ΔE_d ни фтор ионларининг ғалаёнланувчи мувозанат ҳолати ва тугунлар орасига у ёки бошқа фтор ионлар ўтишини белгиловчи *i*-релаксацион модалар ғалаёнланишининг ўртача энергиясини характерловчи фактор сифатида қараш мумкин.

$$\nu_i = \tau_i^{-1} = g\nu_o \times \exp(-\Delta E_d/kT)$$



11-расм. “Кенг” лоренциан кенлигининг температурага боғлиқлиги

параметр бундай модаларнинг ўртача частотасини аниқлайди, $\tau_i = \nu_i^{-1}$ – *i*-турдаги кўчишни вужудга келтирувчи анион панжарадаги ғалаёнланиш релаксация вақти, g = 1/6 – LnF_3 панжараларининг структуравий фактори.

$\ln(\Gamma_i/\Gamma_o)$ – $1000/T$ аррениус координаталар системасида $\Gamma_i = \nu_i/2\pi = (1/2\pi)\times g\nu_o \times \exp(-\Delta E_d/kT)$ “кенг” лоренцианга тегишли катталик, демак $\Gamma_i = \Gamma_3$, $\Gamma_o = (1/2\pi)\times g\nu_o$, $\nu_o \approx 390$ см$^{-1}$ “кенг” Γ_3 лоренциан кенглигининг температурага боғлиқлик графигидан аниқланган (11-расм).

2-жадвал

LnF_3 (Ln = La, Ce) кристалл панжараларида фтор ионларининг ΔE_d релаксация энергияси ва активация E_d энергиялари қийматлари.

Интервал T, К	ΔE_d, эВ	E_d, эВ	Изоҳ
160 – 200	0,014	0,014	Ажралган тугунлардаги F_1 ва F_2 ионлар ҳаракати
200 – 240	–	–	Ўтиш соҳаси
240 – 270	0,035	0,28	Алоҳида F_1 ионлар ҳаракати
280 – 360	0,004	0,03	СИ фазадаги F_1ионлар ҳаракати
380 – 440	0,046	0,37	Алоҳида F_2 ва F_3 ионлар ҳаракати
460 – 640	0,005	0,04	СИ фазадаги F_2 ва F_3ионлар ҳаракати.

Фтор ионлари ҳаракати активация энергияси E_d ва ΔE_d қийматлари ва шунингдек уларнинг температуралар интервалида мос қийматлари 2-жадвалда келтирилган.

Диссертациянинг “Структуравий тури LaF_3 бўлган суперионли кристалл панжараларда кооператив ҳодисалар” деб номланувчи бешинчи бобда бетартиб LaF_3 кристалл панжара мисолида, микроскопик ёндашув доирасида зарраларарo (коллектив) ўзаро таъсир механизими тавсифланган ва СИ LaF_3 кристалл панжаралари “эриш” жараёнининг энергетик жиҳатларини аниқловчи параметрларда ҳосил бўлувчи кооператив ҳадларни ҳисоблаш учун аналитик ифодалар олинган.

ФЎ структурали СИ материаллари учун тартибсизлик механизими етарли даражада ўрганилган ва батафсил баён қилинган. Тартибсиз хусусий структурали моддаларнинг катта сондаги синфи учун панжараларнинг биридан “квазисуюқ” ҳолатга (панжаралар симметрияси ўзгармаган ҳолда) ўтиш механизими тушунарли ва умумий тарзда баён қилиб берилган. Шу сабабли, кўп юкламага эга бўлмаган математик амаллар ва кенг тарқалган маълум ёндашувлар ҳамда усуллардан фойдаланган ҳолда кристалл панжаралар “эриш” жараёнининг реалистик тавсифлар асосида тузилган графикларни эътиборга олиб “квазисуюқ” панжараларда зарраларарo коллектив ўзаро таъсир энергетик параметрларини ҳисоблаш усулларининг зарурлигини ва долзарблигини кўрсатиш муҳим аҳамият касб этади.

СИ фазада нуқтавий нуқсонлар орасидаги ўзига хос таъсирлашув, макроскопик электр майдони мавжуд бўлиши мумкинлигидан далолат беради. Бизнинг ҳолатда, бундай майдон сифатида, $\pm e$ зарядли (тугунлар орасида $-e$ заряд ва ғовак ичида $+e$ заряд) нуқтавий нуқсонлар юзага келтирган майдонни назарда тутиш мумкин. У холда, Гуревич-Хуберман моделидан фойдаланиб СИ фазада кристалл панжарадаги n нуқтавий нуқсонлар ҳосил бўлиш энергиясини қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин

$$E(n) = nE_a - \lambda f(n). \qquad (8)$$

Ифоданинг ўнг томонидаги биринчи ҳад ўзаро таъсирлашмайдиган (изоляцияланган) n Френкел нуқсонлари ҳосил бўлиш энергиясини англатади, E_a– шу каби нуқсонлар ҳосил бўлиш энергияси. Иккинчи ҳад кўп сонли нуқтавий нуқсонларда зарралар орасидаги коллектив ўзаро таъсир натижасини ҳисобга олувчи катталик, λ – тугунлар орасидаги ионлар ва вакансиялар системасида натижавий ўзаро таъсирни характерловчи параметр (улар орасидаги тортишиш $\lambda > 0$ қийматга мос келади), $f(n)$ – нуқтавий нуқсонлар сонининг ночизиқли функциялари. Одиий моделларда жуфт нуқсонлар ўзаро таъсирлашув сонини баҳолашда $f(n) = n^2/2$ га тенг деб олинади ва (8) ифода қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$E(n) = nE_a - \lambda n^2/2. \qquad (9)$$

Бу ерда λ параметр иккита жуфт нуқтавий нуқсонлар ўзаро таъсир ўртача энергияси учун аниқ маънога эга, n– қарама-қарши жойлашган $\pm e$ зарядли жуфт нуқтавий нуқсонлар сони. Олдинда λ параметрни ҳисоблашнинг муаллиф томонидан ишлаб чиқилган модели келтирилган (Гуревич–Хуберман моделидаги каби графикларсиз ночизиқли тенгламалар ечими келтирилган).

Муаллифлик моделлари бўйича мувозанатли жуфт нуқсонлар сонлари шартида жуфт френкел нуқсонларидан бирининг ҳосил бўлиш энергияси u ни $E(n+1) - E(n)$ энергиялар фарқи кўринишида ёзиш мумкин. У ҳолда (9) ифодани ҳисобга олган ҳолда ўзаро таъсирлашувчи нуқсонлар ансаблида жуфт нуқсонлардан бирининг ҳосил бўлиш энергиясининг n га боғлиқлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$u = E_a - \lambda n. \qquad (10)$$

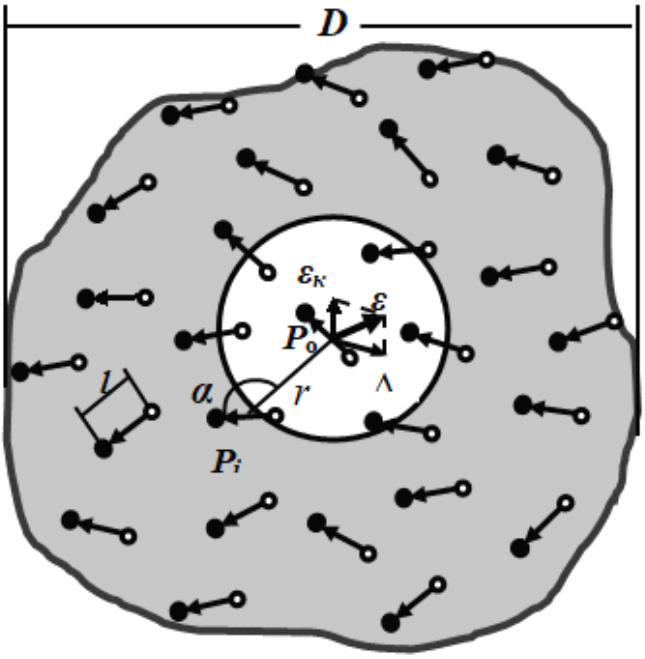
λ параметрни ҳисоблашда, кейинчалик LnF_3 кристаллар ҳажмида СИ фазада жуда кўп сондаги $\pm e$ зарядли қутбли зарралар мавжуд деган фактдан фойдаланилади. Нуқтавий нуқсонларнинг ўзаро таъсирлашувидаги асосий улушни $\pm e$ зарядли қутбли зарралар орасидаги диполь-диполь ўзаро таъсирлашув вужудга келтиради деб фараз қилинган ва нуқтавий зарядлар массивидаги боғланиш энергияни нуқсонлар ва диполлар ўртасидаги жуфт ўзаро таъсирлашув доирасида баҳолаш мумкин. Бу фараз қуйидаги фикрлар орқали етарлича асослаб берилади: 1) бир-бирига етарли даражада яқин жойлашган $\pm e$ зарядлар электр моменти $\boldsymbol{P} = e\boldsymbol{l}$ ($|\boldsymbol{l}| = l$ – диполь елкаси) бўлган қутбли жуфт диполь ҳосил қилади; 2) кўпчилик диполь нуқсонлари бир-биридан маълум r масофада жойлашган жуфт нуқтавий нуқсонлар шаклида вужудга келади. Бу ерда r масофа диполь елкаси l дан 3,0-3,5 марта ортиқ бўлади; 3) LnF_3 панжарада диполь нуқсонлар ўртасидаги ўзаро таъсирлашувни бу кристаллардаги юқори ионли боғланишлар сабабли нуқтавий яқинлашиш доирасида яхши аниқлик билан ёзиш мумкин.

Ихтёрий танланган диполь-диполь ўзаро таъсирлашувда энергия r^{-6} га пропорционал бўлганлиги сабабли кристал ҳажмида диполь нуқсонлари энергияси n та диполь нуқсонлар ўзаро таъсир энергияси атрофдаги диполь нуқсонлари билан ўзаро таъсирлашув энергияси учун 4-6 % хатоликни ташкил қилиши диссертацияда кўрсатилган. Демак, (10) ифодада n нинг ўрнига яқин диполь нуқсонлари учун z=6 қиймат ҳисобга олинади. У ҳолда, СИ фазада кўпчилик диполь нуқсонлари таъсирлашувида, диполь нуқсонларидан бирининг ҳосил бўлиш энергияси u қуйидагича ёзилади

$$u = E_a - \lambda z(1+g)^{-1} \text{ ёки } \lambda z(1+g)^{-1} = E_a - u. \qquad (11)$$

Бу ерда $\lambda z(1+g)^{-1}$ – кооператив ҳад, g = 1/6 – тугунлар орасидаги улуш, $(1+g)^{-1} = 0{,}86$ – уларнинг зичлиги. Эътиборга олиш керакки, кооператив ҳад $\lambda z(1+g)^{-1}$ ДЭ ва СИ фазалардаги диполь нуқсонлари хосил бўлиш энергиялари фарқига тенг. СИ фазада яқин атрофдаги ихтиёрий танланган P_0

диполь моментга эга бўлган нуқсонлар тугунлар орасидаги $z = 6$ бўйича статик тақсимланган $z(1+g)^{-1} = 6 \times 0{,}86 \approx 5$ диполь моментга эга бўлган нуқсонлар пайдо бўлади. Яқин диполга эга нуқсонлар сони N дан i-дипол майдони билан ажралган P_0 дипол ўзаро таъсирлашув потенциал энергия-сини аниқлаш учун қутбли диэлектрикда зарраларга таъсир қилувчи локал электр майдон кучланганлигини ҳисоблаш учун диэлектриклар назариясида фойдаланилувчи Лоренц модели қўлланилган. Лоренц моделида, ҳар бир қутбли зарраларга муҳитнинг барча зарралари макроскопик (кичик) майдони $\boldsymbol{\varepsilon_{кр}}$ таъсир қилади. Микроскопик ёндашув доирасида зарраларга таъсир қилувчи умумий майдон $\boldsymbol{\varepsilon_e}$ ўртача макроскопик майдон $\boldsymbol{\varepsilon_{кр}}$ дан фарқ қилади ва $\boldsymbol{\varepsilon_{кр}} + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}$ йиғинди кўринишида ифодаланади (12-расм).



12-расм. ± e зарядли диполь нуқ-сонларидан ташкил топган D ўлчамли қутбли диэлектрикда сферик ғовак-лар учун ε_e локал майдонлар

Лоренц модели доирасида қутбли диэлектрикда $\boldsymbol{\varepsilon_e}$ майдон кучланганлигини ҳисоблаш учун ҳажм ўлчами D ва ажратилган зарраларни ўз ичига олувчи, қутбли дипол зарралар N га яқин $r_o<D$ радиусли кичик сфера ажратилиб олинади. $l <r_o <D$ (l – диполь елкаси) муносабат бажарилганда $\boldsymbol{\varepsilon_e} = \boldsymbol{\varepsilon_{кр}} + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}$ тенгликни ёзиш мумкин. Бу холда $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ векторлар йўналишлари учун ўртача қийматни характерловчи энг кўп эхтимоллик билан $<\boldsymbol{\varepsilon_i}>$ ҳосил бўлади. Қараб чиқилаётган панжарали газ модели доирасида i-дипол майдони билан ажратилган P_0 диполларнинг ўзаро таъсир ўртача потенциал энергиясини $U_{oi} = -P_o(1/N)\times<\varepsilon_i>\times<\cos\beta>$ кўринишда ёзиш мумкин, бу ерда $<\varepsilon_i> = (P_o/\delta r_{oi}^3)\times(1+3<\cos^2\alpha>)^{1/2}\varepsilon_i$ вектор йўналиши билан мос равишда P_0 жойлашган нуқтадаги i-дипол ўртача майдон кучланганлиги. Кўпайтирувчи $1/N$ яқин жойлашган N диполлар билан P_0 диполнинг боғланиш такрорийлигин ҳисобга олувчи катталик, α - LaF_3 панжаралари учун P_i диполь йўналиши билан P_0 дипольнинг ўртасидан ўтказилган тўғри чизиқ орасидаги бурчак, $r_{oi} = (1/N)\Sigma r_i \approx 0{,}556$ нм – марказий P_0 диполь билан яқин жойлашган P_0 диполь орасидаги ўртача масофа, β - P_0 ўқи билан $<\varepsilon_i>$ йўналиши орасидаги бурчак, $\delta_\nu=2{,}6$ – ҳаракатдаги ионлар сакраш частотасига нисбатан катта частоталардаги материалларнинг диэлектрик сингдирувчанлиги.

Ўртача катталикларни ҳисоблаш

$$<\cos^2\alpha> = 1/3,\ <\varepsilon_i> = (2)^{1/2}P_o/\delta_v r^3_{oi},\ <\cos\beta> = P_o(1/N)<\varepsilon_i>/3kT. \quad (12)$$

эканлигини кўрсатади.

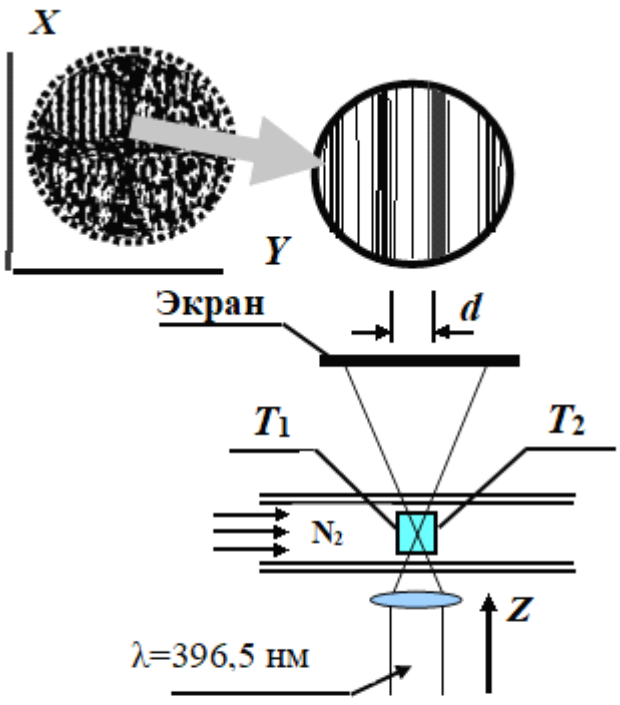
У ҳолда, ажратилган P_0 диполь билан яқин атрофдаги диполлардан ихтиёрий i-диполь $<\varepsilon_i>$ ўрача майдон ўзаро таъсир ўртача потенциал энергияни қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин:

$$U_{oi} = -(2/3)(P_o^2/\delta_v r_{oi}^3)^2(1/N)^2(1/kT). \quad (13)$$

Юқорида келтирилган ифодадан $T = T_c = 263$ К температурада U_{oi} параметр 0,032 эВ тенг эканлиги аниқланган. Битта диполь-диполь боғланишига тўғри келувчи ҳисоблашда ўзаро таъсирлашувчи нуқсонлар массивида, ўртача энергияни аниқловчи U_{oi} катталик (9)-(11) ифодаларда келтирилган иккита жуфт нуқтавий нуқсонлар ўртача ўзаро таъсир энергиясини характерловчи λ параметрга эквивалентдир. Яқин жойлашган N диполь нуқсонлари майдони билан ихтиёрий P_0 диполь нуқсонлари ўзаро таъсир энергияси учун энергетик параметрларнинг аддитивлик хусусиятга эга эканлигидан келиб чиқиб қуйидаги ифода олинган:

$$U_{oi}N = \lambda N = -(2/3)\ P_o^2/\delta_v r_{oi}^3)^2(1/N)(1/kT). \quad (14)$$

Кооператив ҳад $\lambda z(1+g)^{-1} = \lambda N = 0{,}032$ эВ×5 = 0,16 эВ тенг эканлигини таъкидлаш керак. Шундай қилиб, кооператив ҳад $\lambda z(1+g)^{-1} = (0{,}16 \pm 0{,}02)$ эВ га тенг.



Расмнинг юқори қисмида 90° да дифракцион тасвирлар келтирилган.

13-расм. Ножинсли қизиган LaF_3 кристалларининг суперион фазада намуналар ҳажмидаги фазовий даврий структураларга ёруғликнинг дифрак-цияланиши

Шундай қилиб, СИ ҳолатлар учун ёйилган ФЎ эга СИ ўтказгичлар синфи учун биринчи марта диполь нуқсонлари ўзаро таъсир массивида иккита жуфт диполь нуқсонлари ўртасидаги ўртача ўзаро таъсир энергиясини аниқловчи (13) - аналитик ифода олинди.

Диссертациянинг "Лантан трифторидли сперион фазада иссиқликнинг тўлқинли кўчиши" деб номланувчи олтинчи бобида СИ ҳолатлардаги LaF_3 кристалл панжараларининг нотекис исишида фтор ионларининг самоорганизация эффекти бўйича олиб борилган оптик тажриба натижалари келти-

рилган. Бир жинсли бўлмаган температуралар майдонида жойлашган қаттиқ жисмлар панжараларида иссиқлик кўчишининг тўлқинли кўриниши ҳам ўрганилган.

LaF_3 кристалларини ёруғлик сочилиши бўйича тадқиқ қилишда LaF_3 намунаси бўйлаб температураларнинг бир жинсли бўлмаган тақсимланишида, СИ ҳолатда фазавий ўтиш температураси T_c = 263 К га ортувчи температуралар соҳасида тескари температуралар градиенти йўналишида навбатма-навбат келувчи қоронғу ва ёруғ полосалардан иборат расмлар олишга эришилди. Лазер нури 3×3 мм^2 қиррага Z ўқи бўйлаб пастга йўналган. Фокус соҳаларидаги нурларнинг кўндаланг ўлчами 2×10^{-5} м (20 мкм) дан ошмаган. Лазер нурлари намунадан ўтгандан кейин қоронғу коноскопик крестли октантларга бўлинувчи, ≈ 0,6 м диаметрли доира кўринишидаги 3 метрли масофага XY текислигидаги экранга проекцияланади. $T <$ 250–270 К температуралар соҳаси учун доира ичидаги расм кўриниши деярли ўзгармасдан қолади.

Диссертация ишида югурувчи полосалар манзарасини температура хоссасининг таҳлили асосида, LnF_3 кристаллнинг бир жинсли қиздирилмаган панжарасида иссиқлик энергияси диссипациясининг эффектив каналларини аниқловчи, заррачалар (ионлар) тизимининг коллектив ўз-ўзини ташкил қилишининг махсус шакли қискача баён қилинган.

Тажрибада кузатилган силжувчи тўлқин тасвирлари ортиқча иссиқлик энергия диссипациянинг эффектив шаклларини амалга оширишга йўналтирувчи ва (панжара) зарраларининг ансамблини яхлит ягона тизим каби сақлашнинг заруриятини белгиловчи, қаттиқ жисмларда зарралар ўз-ўзини ташкил қилишининг янги турига олиб бориши мумкинлигини таъкидлаш зарур.

ХУЛОСА

1. Фтор ионлари ўлчамининг 95-96 % гача, етарли даражада катта тугунлараро бўшлиқнинг иссиқлик кўринишида ҳосил бўлиш механизмини тавсифловчи LnF_3 кристалларидаги анион панжарачалардаги “ажралувчи тугунлар” модификацияланган моделининг қоидалари ишлаб чиқилган.

2. СИ LnF_3 кристалларининг фазавий ўтиш соҳаларида фтор ионлари ички ҳаракатланишининг энергетик параметрларини аниқлаш буйича ўтказилган тажриба натижаларини янгича талқинда изоҳловчи микроскопик модель яратилган.

3. Илк бор LnF_3 кристалларида ёруғликнинг ноэластик сочилиши бўйича тажриба ва ҳисоблашлар натижалари асосида LnF_3 кристалларининг ДЭ ($T<T_c$) ва СИ ($T \geq T_c$) фазасида анион панжарачаларининг тартибсизланиш активация энергияси E_a (0,20-0,24 эВ ва 0,04 эВ) ва E_m (0,26-0,28 эВ и 0,06-0,08 эВ) потенциал тўсиқ энергияси қийматлари аниқланган.

4. Тугунлараро анион-анион турдаги жуфт нуқтавий нуқсонлар орасидаги диполь-диполь ўзаро таъсирлашувлар асосида LnF_3 структурали

СИ кристалл панжараларида зарраларараро коллектив ўзаро таъсирнинг микроскопик модели яратилган.

5. LnF_3 кристалларининг СИ фазасида фтор ионлари ички ҳаракатланиш энергетик параметрларига зарралар орасидаги ўзаро таъсирнинг кооператив хиссасини хисоблаш учун аналитик ифода олинган.

6. КЭЁС бўйича олинган натижалардан фойдаланиб, биринчи марта, фтор ионларининг ҳар хил турдаги ячейкалар аро сакрашлари учун релаксация вақтлари $(0{,}13–0{,}67)\cdot10^{-11}$ с, $(0{,}20–1{,}27)\cdot10^{-12}$ с ва $(0{,}56–1{,}27)\cdot10^{-13}$ с аниқланган.

7. Хусусий структурали тартибсизланиш модели доирасида ҳисоблашлар йўли билан ФЎ соҳасида, T_c критик температурада (LnF_3 учун T_c = 263 К га тенг), LnF_3 кристалл панжараси анион панжараларида фақатгина қисман тартибсизланиш борлиги, хусусан T_c нуқтада фтор ионлари максимал сонининг учдан бир қисмигина тартибсиз ҳолатга келади деб хулоса қилинган.

8. Тажриба натижаларидан олинган асосий хулосаларга, шунингдек, анионли LnF_3 панжарачаларининг “квазисуюқ” фазавий ўтиш ҳолатига ўтиши нуқтавий диполь-нуқсонлар яқинидаги E_m потенциал тўсиқнинг сезиларли даражада камайиши билан белгиланишини киритиш мумкин.

9. Бир текисда киздирилмаган LnF_3 намунаси орқали лазер нурларининг ўтишида янги эффект – кристалларларнинг кўп исиган қиррасидан кам исиган қиррасига кўчувчи қора ва ёруғ полосалардан иборат “югирувчи” дифракцион манзаралар аниқланди. Бундай дифракцион манзаралар LnF_3 намуна ҳажмидаги синдириш коэффициентлари билан фарқ қилувчи ясси атом қатламларида ёруғлик сочилиш жараёни билан аниқланган.

10. Бир жинсли бўлмаган харорат майдонида жойлашган қаттиқ жисм (СИ кристалда LaF_3), панжарасида иссиқлик кўчишининг янги шакли тавсифланди. Визуал кузатилган ҳаракатланувчи қора ва ёруғ полосалар (тўлқинлар) тасвири тугунлар орасидаги фтор ионларининг ҳар хил турдаги мос коллектив кўчишлари билан характерланади ва тўлқинлар фазасининг ҳаракатини аниқлаб беради.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

КРИВОРОТОВ ВАЛЕРИЙ ФЕДОРОВИЧ

СТРУКТУРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО ДВИЖЕНИЯ И КООПЕРАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СУПЕРИОННЫХ ТРИФТОРИДАХ LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr)

01.04.03 – Молекулярная физика и теплофизика

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА (DSc) ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

ТАШКЕНТ – 2019

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.DSc/FM137

Докторская диссертация выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.iplt.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz).

Научный консультант: **Мирзаев Сирожиддин Зайниевич**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Мамадалимов Абдугафур Тешабаевич**
доктор физико-математических наук, академик

Оксенгендлер Борис Леонидович
доктор физико-математических наук, профессор

Ибрагимова Эльвира Меметовна
доктор физико-математических наук, профессор

Ведущая организация: **Физико-технический институт**

Защита диссертации состоится «___»_____2019 г. в ____часов на заседании Научного совета DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125 Ташкент, ул., Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (+99871) 262-31-693, факс (+99871) 262-32-54, e-mail:info@iplt.uz.

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института Ионно-плазменных и лазерных технологий за № ____. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ по адресу: 100125 Ташкент, ул., Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (+99871) 262-31-69, факс (+99871) 2632-54.

Автореферат диссертации разослан «___»_____2019 года

(протокол рассылки ___ от _____2019 года).

Х.Б. Ашуров
Председатель Научного совета по присуждению
учёных степеней, д.т.н., профессор

Д.Т. Усманов
Учёный секретарь Научного совета по присуждении
учёных степеней, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник

С.А. Бахрамов
председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению учёных степеней, д.ф.-м.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В последние годы проявляемый в мире интерес, к исследованию неупорядоченных твердотельных систем, определяется становлением на стыке молекулярной физики, физической химии и физики твердого тела нового физико–химического направления, связанного с изучением особенностей и закономерностей аномально интенсивного внутреннего движения в некоторых твердотельных материалах и их успешным применением во многих отраслях техники и энергетики. Причем явление необычно быстрого внутреннего движения реализуется в достаточно широком классе веществ, к которым относятся, в частности, и ионные материалы с аномально высокой внутренней подвижностью, именуемые суперионными (СИ) проводниками или твердыми электролитами. В большинстве случаев ионная проводимость типичных СИ проводников близка к значениям, характерным для расплавов и концентрированных растворов сильных электролитов. К настоящему времени СИ материалы образуют особый класс веществ, привлекающий внимание широкого круга исследователей своими необычными, во многом удивительными свойствами, чрезвычайно интересными как с позиции фундаментальных проблем физики твердого тела и физической химии, так и в связи с чисто прикладными аспектами.

Сегодня в мире СИ материалы успешно применяются при создании вторичных автономных источников электрической энергии – батарей и аккумуляторов с большими плотностями тока, энергонакопительных конденсаторов, а также электрохромных дисплеев, различных преобразователей информации, электрохимических датчиков для анализа состава различных веществ и других функциональных электрических устройств.

В Республике Узбекистан на сегодняшний день уделяется особое внимание изучению особенностей класса СИ материалов с анионным типом проводимости. Поэтому исследования физических моделей “плавления” кристаллической решетки на примере кристаллов LnF_3 (Ln–La, Ce, Pr) и динамики рельефов внутреннего кристаллического потенциала в области фазового перехода перспективны и актуальны. Основные направления фундаментальных исследований и разработок, имеющих большое значения для успешного развития науки в нашей стране и их практические применения, отражены в Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017 – 2021 годы.

Данная диссертационная работа соответствует задачам, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан “О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах” от 15 декабря 2010 года, УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно-исследовательской

деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с основными приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан: – II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации[2].

Научные исследования по изучению физико–химических свойств СИ проводников активно ведутся в научных центрах и высших учебных заведениях, в том числе: Московском государственном университете (Россия), Токийском университете (Япония), Институте химии твердого тела (Франция), Институте физико-химии неорганических материалов (Марокко), Санкт-Петербургском электротехническом университете (Россия), Санкт-Петербургском государственном университете (Россия), Институт кристаллографии Академии наук России (Россия), Китайском технологическом университете (Китайская Народная Республика).

На мировом уровне в современной материаловведении, в частности по получению высокопроводящих наноразмерных систем и изучению ионной проводимости в наноструктурных материалах решены ряд актуальных проблем и получены важные научные результаты: определены акустические, структурные, электро– и теплофизические свойства соединений (Институт физико-химии неорганических материалов, Марокко); особенности энергетических параметров ионного движения в решетке LnF_3 (Санкт-Петербургский электротехнический университет, Россия); структура и перемещение подвижных ионов в области фазового перехода (Санкт-Петербургский государственный университет, Россия); в широком интервале температур энтальпия и энтропия подвижных ионов разупорядоченной решетки LaF_3 (Физический институт при Санкт-Петербургском университете, Россия); ионная проводимость в пленочных и порошковых СИ материалах (Институт кристаллографии Академии наук России, Россия).

В настоящее время во многих странах мира значительная часть научно–технических исследований посвящена получению нового поколения ионопроводящих материалов, изучению фундаментальных проблем физики СИ проводников и их эффективному применению в промышленности и технике, в частности, получению методов синтеза наноструктурированных соединений с высокой ионной проводимостью, разработке ионистеров сверхбольшой емкости и термически управляемых элементов.

Степень изученности проблемы. Ведущие ученые мира проводят исследования по получению и изучению СИ материалов с высокой проводимостью в вблизи комнатной температуры. Авторы Rhandour A.,

[2] Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе: https://journals.aps.org, https://ufn.ru, lettersonmaterials.com, phys.org, iopscience.iop.org, journals.ioffe.ru, Web of Science, Scopus, Springer, ResearchGate и из других литературных источников.

Mohamed Omari, Иванов-Шиц А., Tien C., Чарная Е., Алиев Э. изучали электро– и теплофизические свойства этих соединений с широким использованием физических методов. Особенности энергетики ионного движения в решетке LnF_3 исследовались авторами A. Kruk, Муриным И., JeanSenegas, Приваловым А. Adams при помощи метода ЯМР–спектроскопии и валентных связей, авторами Charnaya E., Плотников П. при помощи акусто–оптических методов, авторами Gotlib I., Murin I. при помощи метода молекулярной динамики. Следовательно, детальное описание процесса "плавления" анионной подрешетки кристаллов LnF_3 остается в значительной степени неполным, а описание физического механизма дано в общих чертах (авторы Сорокина Н., Гуревича Ю.).

В настоящее время в физике СИ проводников относительно полно описана лишь модель разупорядочения решетки СИ проводников со структурными ФП. Например, хорошо разработана модель «Строка» для СИ кристалла AgI, согласно которой при некоторой критической температуре T_c = 418 К происходит структурный переход с изменением симметрии решетки и образованием в ней каналов проводимости для подвижных ионов серебра. Для СИ же материалов с собственным структурным разупорядочением решетки, размытым в некотором температурном интервале, нет определенного и однозначного ответа на вопросы, связанные с описанием физических причин "плавления" кристаллической решетки и факторами, формирующими в решетке твердого тела "квази-жидкое" состояние при температурах, значительно меньших температуры плавления материала. В научной литературе по СИ проводникам "плавление" решетки твердого электролита объясняется коллективными взаимодействиями в массиве разупорядоченных ионов и их вакансий, называемыми кооперативными явлениями. В работах авторы Гуревич Ю., Иванов-Шиц А., Tien C. показывают, что межчастичные взаимодействия в разупорядоченной решетке обуславливают значительное понижение внутрикристаллических потенциальных барьеров, определяя тем самым интенсивное внутреннее движение.

В Республике Узбекистан академиком П.К. Хабибуллаевым и профессором А. Алиевым проводились исследования по определению кинетических и динамических характеристик движения ионов, а также причины плавления кристаллических решеток и частично охарактеризован механизм формирования в решетке твердого тела "квази-жидкое" состояние при температурах, значительно меньших температуры плавления материала. В настоящее время выделяется фундаментальное и практическое значение описанию физических закономерностей процессов взаимодействия с участием многих частиц в СИ проводниках.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ организации, где выполнялась работа. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований следующих проектов Института ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан: ФА-Ф2-Ф 081 «Исследование механизмов и особенностей процессов

формирования твердотельных наноразмерных структур и их электро-, теплофизических, оптических и магнитных свойств» (1994-1998), CRDF Uzb-05 «Разработка миниатюрных химических твердотельных источников тока на основе суперионных проводников» (2002-2004), CRDF Uzb-74(J) «Разработка мощных литиевых батарей для электроподстанций» (2006-2008), МР-30-2008 «Исследования суперионной подвижности в новых нанструктурированных и ультрадисперсных композиционных материалах и кристаллических редкоземельных трифторидах LnF_3» (2008-2010), О3Т-Ф2-56 «Внутреннее движение и волновая форма теплопереноса в суперионных трифторидах редких земель LnF_3(Ln-La,Ce,Pr)» (2017-2020).

Цель диссертационного исследования заключается в определении механизма и основных закономерностей аномально интенсивного внутреннего движения в широком интервале температур и определении механизма межчастичных (кооперативных) взаимодействий в “квазижидкой” решетке СИ кристаллов структурного типа LaF_3.

Задачи исследования:

разработка основных положений модели, в рамках микроскопического подхода по–новому интерпретирующей энергетические параметры внутреннего движения ионов фтора в разупорядоченной решетке СИ кристаллов LnF_3;

разработка модели в диполь–дипольном приближении описывающей энергетические параметры коллективных межчастичных взаимодействий в разупорядоченной “квазижидкой” решетке LnF_3;

определение основных термодинамических параметров СИ состояния в LnF_3 – энтальпии $h_d(T)$ разупорядочения решетки, энтропии $S_d(T)$ и свободной энергия $F_d(T)$ “квазижидкой” подрешетки;

описание дифракционной картины чередующихся темных и светлых полос, перемещающихся от нагреваемой грани образца LaF_3 в более холодные области кристаллической решетки и новой (волновой) формы переноса тепла, в решетке неоднородно нагретого кристалла LaF_3.

Объектом исследования являются кристаллы легких трифторидов редких земель с общей формулой LnF_3 (Ln – La, Ce и Pr), обладающие достаточно высокой удельной ионной проводимостью (~ 10^{-5}–10^{-4} См/см) в интервале температур 280–320 К.

Предметом исследования является проблема интенсивного движения ионов фтора в решетке СИ кристаллов LnF_3 и описание кооперативных эффектов в “плавящейся” кристаллической решетке, в значительной степени влияющих на энергетические параметры внутриячеечного ионного движения.

Методы исследования. При проведении исследовательских работ по теме диссертации использовались следующие физические методы: неупругое рассеяние света (комбинационное и квазиупругое рассеяние света), статистическая физика равновесных и неравновесных систем, молекулярная оптика кристаллов, термодинамика открытых систем с различным числом частиц и с различными соотношениями порядка и беспорядка в решетке твердого тела.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые разработана модель описания энергетических параметров активационных процессов в “квазижидкой” подрешетке, которая описывает реальные значения параметров, связанных с внутриячеечными перемещениями ионов;

впервые определены энергии E_a активации разупорядочения анионной подрешетки и значения потенциальных барьеров E_m соответственно, для ДЭ ($T < T_c$) и СИ ($T \geq T_c$) фазах кристаллов LnF_3, полученные на основе экспериментальных данных по рассеянию света и модельных расчетов;

впервые для СИ кристаллов LnF_3 на основе данных по квазиупругому рассеянию света для области фазовых превращений установлены времена жизни $(0{,}13–0{,}67)\cdot10^{-11}$ с, $(0{,}20–1{,}27)\cdot10^{-12}$ с и $(0{,}56–1{,}27)\cdot10^{-13}$ с подвижных ионов для различных типов перемещений ионов фтора;

впервые разработана модель, в диполь–дипольном приближении описывающая взаимодействие между точечными дефектами Френкеля;

впервые обнаружен оптический эффект, ранее не наблюдавшийся экспериментально, заключающийся в том, что при прохождении лазерного луча через неоднородно нагретый образец LaF_3 в проходящем свете видна дифракционная картина в виде перемещающихся темных и светлых полос (волн), бегущих от более нагретой грани образца к менее нагретой.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана модель “расщепленных узлов” для анионной подрешетки кристаллов LnF_3, которая описывает процесс формирования междоузельных пустот, необходимых для активного ионного переноса;

разработаны новые методы расчета энергетических параметров внутреннего движения в решетке LnF_3, позволяющие с точностью до сотых долей эВ определять величины этих параметров;

разработан способ расчета межчастичных взаимодействий в области фазового перехода в рамках диполь-дипольного приближения, описывающий вклад кооперативных эффектов в энергетические параметры процесса разупорядочения решетки кристаллов LnF_3;

определена возможность термического управления энергетическими параметрами в области фазового перехода в суперионное состояние;

разработан способ переноса тепловой энергии в неоднородно нагретой решетке СИ кристалла LaF_3 для эффективного охлаждения деталей в портативных устройствах микроионики и электроники.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением при изучении процесса формирования “квазижидкого” состояния в кристаллической решетке LnF_3 общепринятых научных подходов, известных физических положений и экспериментальных методов, апробированных и используемых в физике конденсированного состояния.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в разработке новых методов расчета энергетических параметров внутреннего движения в решетке LnF_3, объяснении механизмов формирования фазового перехода в данном типе кристаллов и объяснении механизма оптического эффекта при прохождении лазерного луча через неоднородно нагретый образец LaF_3.

Практическая значимость результатов исследований заключается в получении нового поколения наноматериалов с высокой ионной проводимостью и в создании новых критериев управления свойствами наноматериалов через расчетные параметры.

Внедрение результатов исследования.

На основании полученных результатов по исследованию структурных и динамических свойств внутреннего движения и кооперативных процессов в суперионных трифторидах LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr):

экспериментальные данные о температурной динамике концентрации подвижных ионов фтора были использованы при проведении исследований по получению антиотражающих покрытий для солнечных элементов в рамках проекта А14-Ф024 «Разработка технологии получения нанокомпозиционных материалов на Большой Солнечной печи для создания оптических покрытий с заданными свойствами» (справка 2/1255 – 2049 Академии наук Республики Узбекистан от 25 июля 2019 года). Использование научных результатов позволило увеличить просветление на 4,7 % для пластиковой и на 2,2 % для стекляной подложек и тем самым увеличить КПД солнечных элементов;

модель самоорганизации подвижных ионов и расчеты переноса избыточной тепловой энергии путем массовых микроперемещений ионов в неоднородно нагретых кристаллических решетках была использована для проведения модельных расчетов энергетических параметров подвижного иона в массиве ионов с различными решеточными конфигурациями в рамках проекта ОТ–Ф-2–061 «Полярные фотогальванические эффекты в полупроводниках и размерных квантовых ямах» (справка 89-03-2835 Министерства Высшего и среднего образования Республики Узбекистан от 29 июля 2019 года). Использование научных результатов позволило расширить границы исследования энергетических параметров подвижного иона в массиве ионов с различными решеточными конфигурациями;

экспериментальные данные при исследовании нового подхода в описании теплопереноса и температурной зависимости удельной теплоемкости были использованы для проверки новых теоретических подходов и установления закономерностей метастабильного оптического поглощения и люминесценции кристаллов тетрабората лития Li_2BO_7, установления факта существования суперионного переноса в кристалле $LiCuVO_4$ и получения новых экспериментальных данных по изменению теплоемкости суперионного кристалла $LiCuVO_4$ (Physics of the Solid State, 44, 2002, 1085—1092, IF=0,95; Physics of the Solid State, 45, 2003, 2093—2098, IF=0,95; Physics of the Solid State, 46, 2004, 1933—1934, IF=0,95).

Использование научных результатов позволило установить новые закономерности метастабильного оптического поглощения и люминесценции кристаллов тетрабората лития $Li_2B_4O_7$, установить факт существования суперионного переноса в кристалле $LiCuVO_4$ и получить новые экспериментальные данные по изменению теплоемкости суперионного кристалла $LiCuVO_4$**.**

Апробация работы. Основные результаты настоящей работы доложены и обсуждались на 11 международных и республиканских научных конференциях:

Опубликованность результатов. По тематике диссертационной работы опубликованы 34 научные работы; из них 1 монография, 11 публикаций в местных журналах и 11 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов.

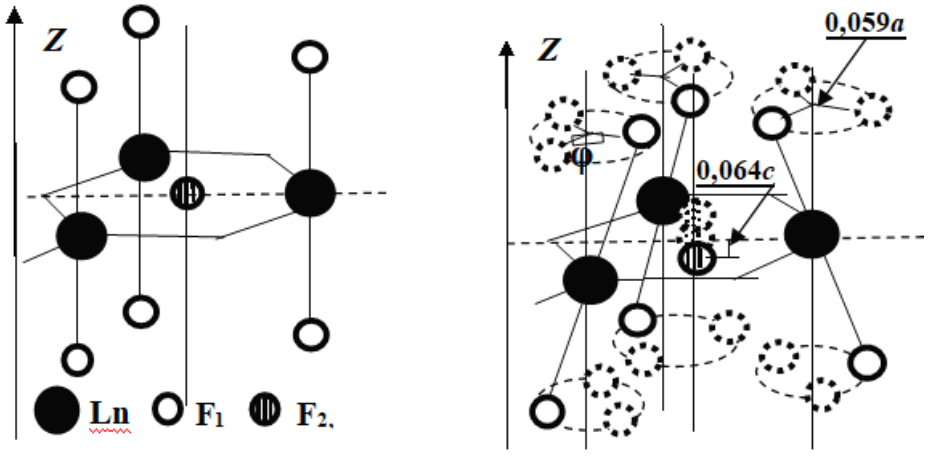
Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Диссертация содержит 198 страницы машинописного текста и включает 52 рисунка, 5 таблиц и список цитируемой литературы из 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологии в республике, приведены обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи, выявлены объекты, предметы и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе «Ионный перенос в твердых телах: закономерности и особенности ионного движения в суперионных проводниках» приведен краткий обзор литературных данных о состоянии решаемой в диссертации проблемы аномально интенсивного внутреннего движения в твердых электролитах с различными типами структурных превращений. Детально рассмотрено неупругое рассеяние света – комбинационное рассеяние (КР) и квазиупругое рассеяние света (КУРС), используемые в диссертации, которые позволяют получать энергетические и временные параметры внутреннего движения в твердом теле – в частности, энергию E_a активации разупорядочения решетки и величины потенциальных барьеров E_m, ограничивающих движение частиц.

Во второй главе «Экспериментальные методы и аппаратура для исследования структурной разупорядоченности в кристаллах LnF_3» рассматриваются структурные особенности редкоземельных трифторидов LnF_3, взятых в качестве объекта исследования, и описывается аппаратура для исследования структурной разупорядоченности в кристаллах.



а) Идеализированная гексагональная

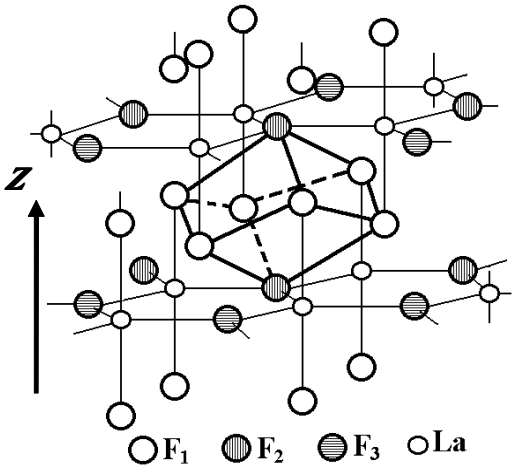
б) Реальная тригональная структуракристаллов LnF_3

Рис. 1. Фрагмент структуры СИ кристаллов LnF_3

В настоящее время принято, что кристаллы LnF_3 относятся к одному изоструктурному ряду, имеющему структуру LaF_3 (структура тисонита), а их

структура соответствует тригональной сингонии пр. гр. $P\bar{3}c1$ с шестью формульными единицами в элементарной ячейке. Причем реальная структура имеет некоторые “малые” отклонения (рис. 1 *б*) от идеализированной гексагональной структуры $P6_3mcm$ (рис. 1 *а*).

На рис. 2 показан фрагмент идеализированной структуры LnF_3 (без описанных выше “малых” смещений ионов фтора), включающий две соседние анионно–катионные (базовые) плоскости. Хорошо видно, что между двумя соседними анионно–катионными плоскостями можно выделить некоторую ромбоэдрическую полость. Далее будет показано, что средний размер таких полостей составляет около 96 % размера ионов фтора.



Ромбоэдрический многогранник – межузельная полость

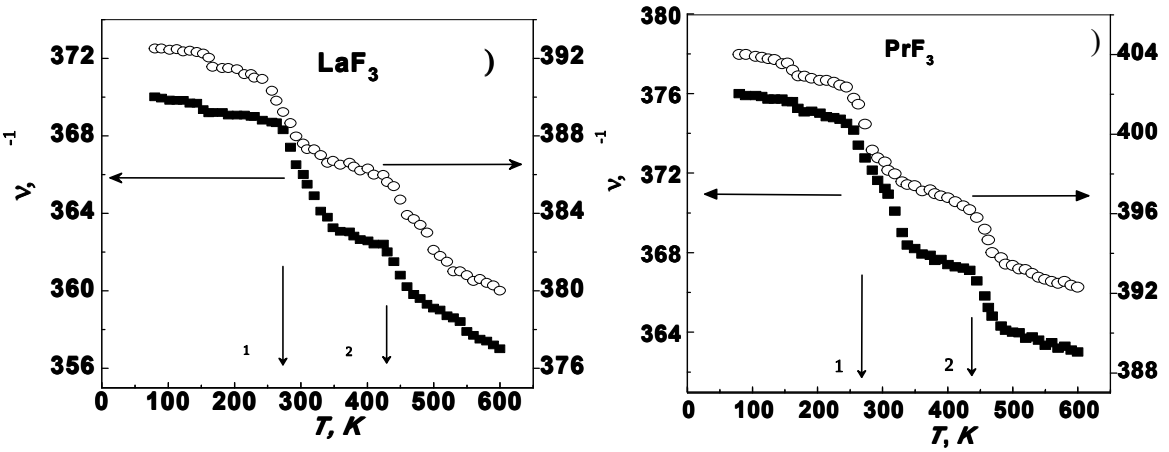
Рис. 2. Фрагмент идеализированной решетки LnF_3с междоузлием

Приведенный на рис. 2. Многогранник между “шапочками” из ионов F_2 представляет собой ромбоэдрическое междоузлие. Показано, что подобные междоузлия (с учетом внутриузельных микросмещений ионов фтора по близким локальным минимумам, показанных на рис. 1 *б*) могут тепловым образом увеличиваться почти до размера ионов фтора и активно участвовать в переносе ионов фтора.

Созданная нами температурная приставка позволяет получать спектры рассеяния света при низких и сравнительно высоких температурах образца. Низкотемпературный диапазон составляет 80–310К, а высокотемпературная область 290–640 К.

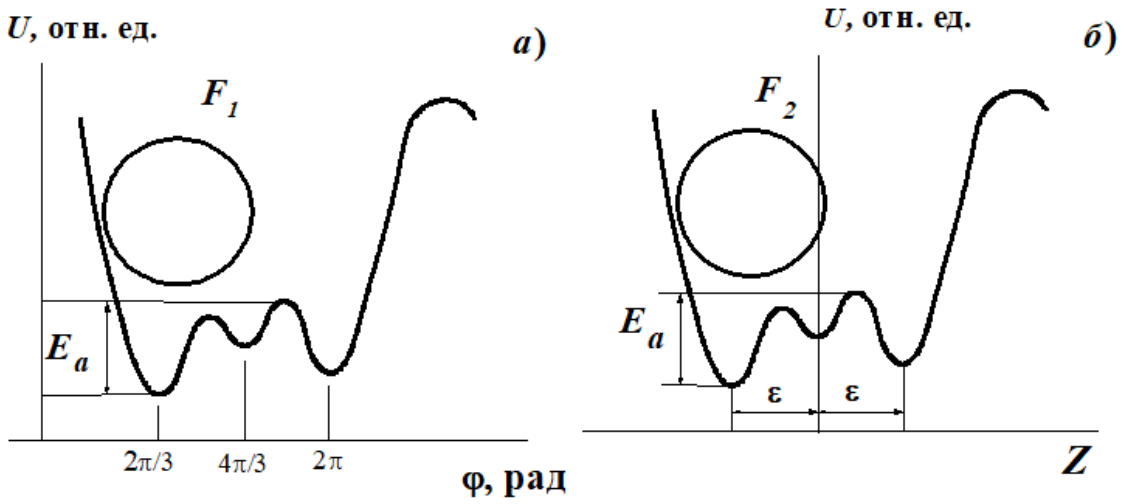
Третья глава “Структурные параметры процесса разупорядочения решетки кристаллов LnF_3” посвящена исследованию данных, полученных в результате анализа температурного поведения некоторых параметров КР-линий кристаллов LnF_3 с целью выявления физических механизмов интенсивного движения в анионной подрешетке. На рис. 3 показана зависимость от температуры частот КР-линий 370, 392 $см^{-1}$ (LaF_3) и 376, 404 $см^{-1}$ (PrF_3).

С учетом симметрийных соотношений для тригональных структур и данных ЯМР-спектров трифторидов LnF_3 показано, что в узле иона F_1 имеются три структурно близких локальных минимума в плоскости *XY*, которые разделены между собой линейным углом $\varphi = 120^0$ (рис. 1 *б* и 4). На рис. 5 слева такие минимумы отмечены черными точками. Приводятся расчеты размеров такого междоузлия для решетки LaF_3. В СИ фазе наибольшее число разупорядоченных ионов в два раза меньше числа междоузлий, а предельная (максимальная) доля разупорядоченных ионов $n_{max} = 0{,}5N_2/N_1 = 3/18 \approx 0{,}16$ ($N_1 = 18$ – общее число ионов фтора в ячейке, $N_2 = 6$ – полное число потенциальных междоузлий в ней).



а) Колебательные линии 370, 392 см $^{-1}$ *б*) Колебательные линии 376, 404 см $^{-1}$

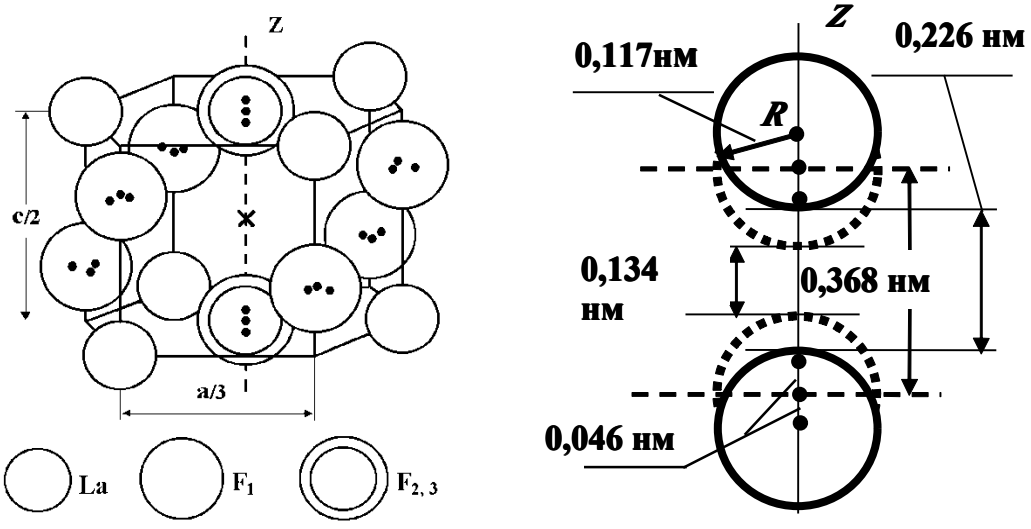
Рис. 3. Зависимость от температуры частот некоторых КР-линий



а) Расщепленный узел в подрешетке ионов F_1

б) Расщепленный узел в подрешетке ионов F_2

Рис. 4. Схема энергетического рельефа в узлах анионной подрешетки



Крестик в центре – междоузлие

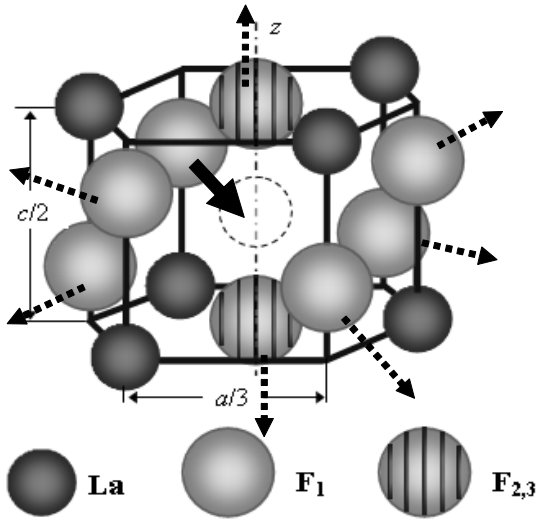
Схема образования междоузлия

Рис. 5. Особенности структуры LaF_3, определяющие образование в кристаллической решетке относительно больших междоузлий

В четвертой главе «Энергетические параметры ионного движения в области фазовых превращений в кристаллах LnF_3» рассматриваются энергетические параметры внутреннего движения в СИ кристаллах LnF_3 и описываются динамические характеристики для ДЭ и СИ состояний, полученные на основе анализа экспериментальных данных по неупругому рассеянию света. В начале главы описывается новый подход интерпретации данных оптических экспериментов. Показано, что в области 250–420 К температурная зависимость ширины Γ линий в колебательных спектрах кристаллов LnF_3 в первом приближении, (в пренебрежении малым ангармоническим вкладом) описывается соотношением:

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

Здесь Γ_0 – ширина линии при высоких температурах, параметр E_a – активационная энергия, связанная с перемещением частицы (иона) из одного решеточного положения в другое. При анализе каналов диссипации энергии подвижного иона в СИ кристаллах показано, что тепловая энергия такого иона в основном идет на увеличение его потенциальной энергии в новом решеточном положении, а также на приращение потенциальной энергии ближайших N частиц, которые "почувствовали" перемещение иона фтора.



Пунктирные стрелки показывают примерные смещения ионов

Рис. 6. Схема малых смещений ионов фтора в решетке LaF_3 при переходе иона F_1 в междоузлие

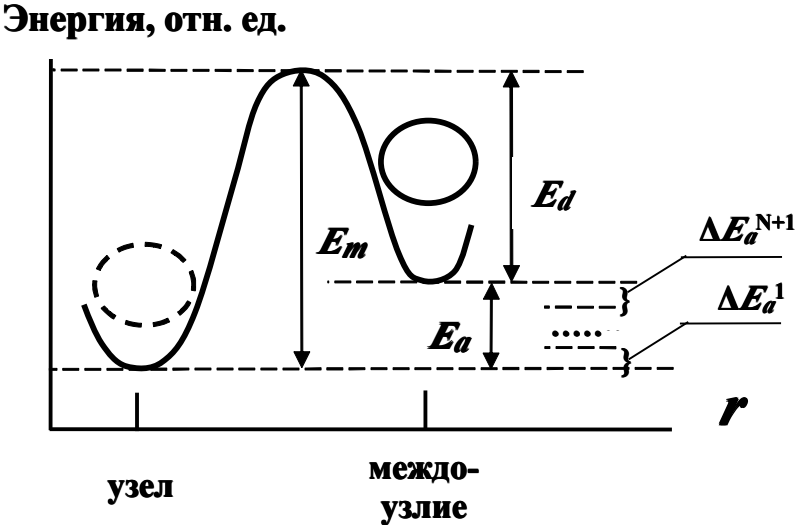
Не зная точной формы распределения тепловой энергии подвижного иона между N ближайшими анионами (рис. 6), в первом приближении можно допустить, что энергия E_a примерно поровну распределяется между подвижным ионом и ближайшими N ионами фтора. Иными словами, увеличение решеточной энергии при единичном акте, называемое энергией E_a разупорядочения решетки, осуществляется в виде распределения энергии E_a на $N+1$ частицу, включая подвижный ион (рис. 6). При этом каждый анион междоузлия получает в среднем энергию ΔE_a (рис. 7) в соответствие с правилами квантования его энергетических состояний. В частности, ширина колебательных линий описывается соотношением типа (1*), где энергия E_a активации разупорядочения заменена энергией ΔE_a уширения КР-линий:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \exp(-\Delta E_a/kT). \qquad (1^*)$$

Следовательно, для определения физически реального значения энергии E_a следует учитывать соотношение

$$E_a = \Delta E_a(N+1), \qquad (2)$$

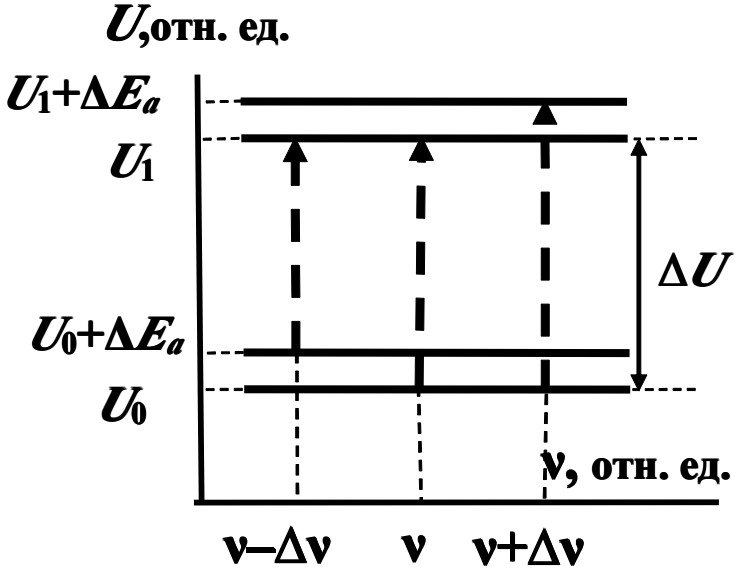
связывающее энергии ΔE_a и E_a (рис. 7).



E_m и E_d соответственно энергии миграции и движения ионов фтора, E_a – энергия разупорядочения анионной подрешетки в кристаллах LnF_3

Рис. 7. Модельная схема профиля потенциального рельефа при перемещении иона фтора в междоузлие

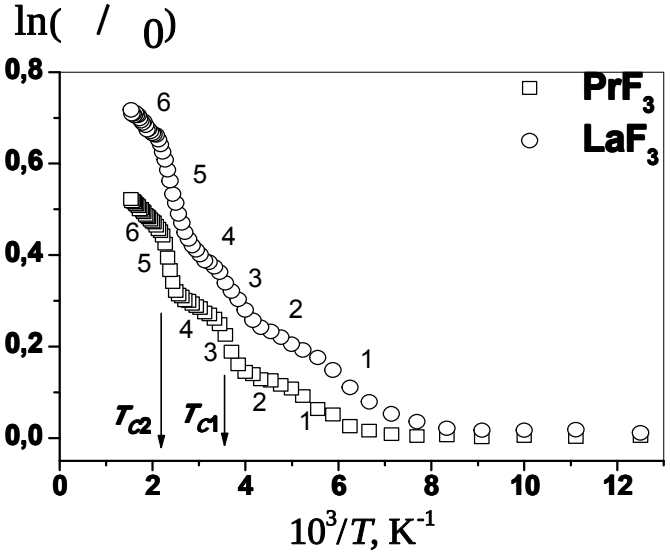
Если ввести частоту колебательной линии как $\nu = \Delta U/h$, то величина ν соответствует переходу $U_0 \rightarrow U_1$ и отвечает одной из частот основных колебаний. Тогда полученная каждым анионом междоузлия энергия ΔE_a играет роль возмущающего фактора (рис. 8), расщепляющего состояния U_0 и U_1 в соответствие с соотношением $\Delta\nu = \Delta E_a/h$.



Энергия ΔE_a – возмущающий фактор, расщепляющий основные колебательные состояния U_0 и U_1.

Рис. 8. Схема уширения КР-линии частотой ν за счет возбуждения подвижными ионами узельных ионов "плавящейся" подрешетки

На рис. 9 в аррениусовских координатах $\ln(\Gamma/\Gamma_0)$ – $(1000/T)$ приведена температурная зависимость ширины Γ линий 370 и 376 см $^{-1}$ соответственно для LaF_3 и PrF_3.



Точки T_{c1} и T_{c2} отмечают области аномального пове-дения параметров КР-линий.

Рис. 9. Температурная зависимость ширины Γ КР- линий 370 и 376 см $^{-1}$ соответственно для LaF_3 и PrF_3

Показано, что в ДЭ фазе (участки 3) энергетические параметры процесса разупорядочения характеризуются значениями $E_a \approx 0{,}20$ эВ для LaF_3 и $E_a \approx 0{,}22$ эВ для PrF_3, а в СИ фазе (участки 4) – значениями $E_a = 0{,}04$ эВ для LaF_3 и PrF_3. В области 380–450 К значения $E_a = 0{,}28$ эВ для LaF_3 и $E_a = 0{,}30$ эВ для PrF_3 (участки 5) характеризуют средние значения энергии активации, связанные с разупорядочением подрешеток F_2 и F_3. Значения же $E_a = 0{,}06$ эВ для LaF_3 и $E_a = 0{,}07$ эВ для PrF_3, отвечающие пологим участкам 6, соответствуют разупорядочению решетки в СИ состоянии, когда имеет место интенсивный перенос ионов между подрешетками F_1, F_2 и F_3. Значения E_a и ΔE_a для широкого температурного интервала приведены в таблице 1.

Таблица 1

Энергии ΔE_a (эВ) активации уширения линий КР и энергии E_a (эВ) активации разупорядочения решетки в кристаллах LaF_3, CeF_3 и PrF_3

Температурный интервал, К	LaF_3 (370 см$^{-1}$)		CeF_3 (384 см$^{-1}$)		PrF_3 (376 см$^{-1}$)		Погрешность измерений, эВ
	ΔE_a	E_a	ΔE_a	E_a	ΔE_a	E_a	
140-180 (1)	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
200-250 (2)	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
260-290 (3)	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-1}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$
300-370 (4)	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
380-450 (5)	$3{,}6\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-1}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}8\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-1}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$
460-620 (6)	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$

Примечание: оценки ангармонического вклада, сделанные по изменению ширины линий КР в области 80–140 К, показали, что он составляет не более 0,001 эВ.

Проведены расчеты, которые в пересчете на один грамм LaF_3 (плотность кристалла 5,94 г/см^3) показали, что в одном грамме LaF_3 содержится n_{max}= $8{,}78\cdot10^{20}$ разупорядоченных ионов F_1.

Далее пара точечных дефектов с зарядами $\pm e$ называется дефектом–диполем. В рамках квазижидкостной модели энергия взаимодействия двух (i и j) произвольно выбранных дефектов–диполей, расположенных на расстоянии r_{ij}, запишется в виде

$$U_{ij} = -(2/3)(P^2/\varepsilon r^3_{ij})^2(1/kT), \qquad (3)$$

где $P = el$– электрический диполь, образованный межузельным ионом и его вакансией, e – заряд электрона (заряд иона F_1), для LaF_3 l = 0,256 нм – плечо диполя (средняя длина прыжка иона F_1 из узла в ближайшее междоузлие), ε = 2,60 – высокочастотный предел диэлектрической проницаемости, kT = 0,0228 эВ (для $T = T_c$ = 263 К). Расчетами показано, что расстоянию r_{ij} = 1,068 нм, при котором энергия U_{ij} взаимодействия между диполями по соотношению (3) в среднем по объему образца LaF_3 сравнивается с энергией kT_c= 0,0228 эВ теплового движения ионов вблизи критической точки T_c, соответствует концентрация n_c дефектов–диполей, равная (1/3)n_{max}. Таким образом, при концентрации n_c= (1/3)n_{max} = $2{,}92\cdot10^{20}$ г$^{-1}$ в массиве разупорядоченных ионов F_1 и их вакансий начинают устанавливаться коллективные (кооперативные) взаимодействия. Оставшиеся (2/3)n_{max} = $5{,}86\cdot10^{20}$ г$^{-1}$ ионов F_1 разупорядочиваются при $T > T_c$.

Кроме классического рассеяния на фононах, в СИ кристаллах наблюдается квазиупругое рассеяние света на низких частотах ($\nu \le 10$ см$^{-1}$), так называемое КУРС, обусловленное массовыми перемещениями ионов по структурным позициям решетки. При уменьшении мощности возбуждающей линии до 20-25 мВт удалось подойти к линии возбуждения на 2–3 см$^{-1}$ и записать КУРС в интервале 2–40 см$^{-1}$ (рис. 10).

Компьютерная аппроксимация наблюдаемого крыла КУРС известными оптическими контурами в интервале 80–640 К показала, что с наименьшей погрешностью (≈15–20%) экспериментальные кривые рассеяния описываются суммой нескольких контуров Лоренца

$$I_i = I_o^i[\Gamma_i^2/(\nu^2 + \Gamma_i^2)], \qquad (4)$$

где I_i– текущая интенсивность в i –м лоренциане, соответствующая частоте ν, I_o^i – интенсивность в точке ν = 0, Γ_i –ширина лоренциана, соответствующая $I_o^i/2$.

Детальное рассмотрение низкочастотного рассеяния при различных температурах показало, что спектры КУРС представляют сумму трех центральных контуров Лоренца, каждому из которых соответствуют свои характеристические времена $\tau_i = \nu_i^{-1}$ релаксации соответствующих типов возбуждений. Здесь $\nu_i = 2\pi\Gamma_i$ – средняя частота i – й релаксационной моды в решетке LnF_3 (i = 1, 2, 3 соответствует трем лоренцевым пикам).

Для LaF_3 и CeF_3 приведены усредненные параметры, поскольку значения их ширин различаются не более, чем на 4–6 %. Расчетами показано, что “узкие” лоренцианы имеют усредненную ширину Γ_1 = 0,8–4,2 см$^{-1}$, “средние” лоренцианы – ширину Γ_2 =4,2–27 см$^{-1}$ и “широкие” лоренцианы – ширину Γ_3 = 42–96 см$^{-1}$ Зная ширины лоренцианов из экспериментов КУРС, по соотношению

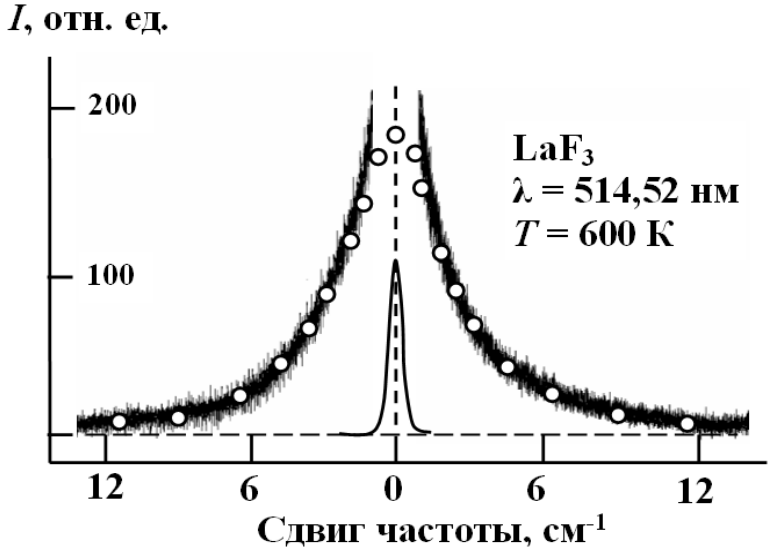
$$\Gamma_i = \nu_i/2\pi = 1/2\pi\tau_i \qquad (5)$$

было оценено среднее время возбуждений при перемещениях i –го типа.

Расчеты по (5) показали, что “узкий” лоренциан определяется релаксационными процессами с временами $\tau_1 \approx (0{,}13–0{,}67)10^{-11}$ с, “средний” лоренциан – временами $\tau_2 \approx (0{,}20–1{,}27)10^{-12}$ с и “широкий” лоренциан – временами $\tau_3 \approx (0{,}56–1{,}27)10^{-13}$ с, связанными с различными типами перемещений ионов фтора в ромбоэдрические междоузлия в решетках LaF_3 и CeF_3.

Для общего случая можно записать (рис. 7):

$$E_m = E_d + E_a. \qquad (6)$$



При нулевой частоте показана лазерная линия, уменьшенная в 10^4 раз.

Рис. 10.Аппроксимация спектра КУРС кристалла LaF_3 “узким” лоренцианом

Ранее уже было отмечено, что переход иона в междоузлие переводит ближайшие ионы на энергетические уровни с бóльшей амплитудой тепловых колебаний, что обуславливает локальное изменение диэлектрической проницаемости среды.

Тогда по изменению ширины Γ_i i – го квазиупругого пика в зависимости от температуры в соответствие с соотношением

$$\Gamma_i = \nu_i/2\pi = (1/2\pi)g\nu_o\exp(-\Delta E_d/kT) \qquad (7)$$

можно оценить параметр ΔE_d – среднюю энергию возбуждения каждого из N ионов, которые “почувствовали” перемещение иона фтора.

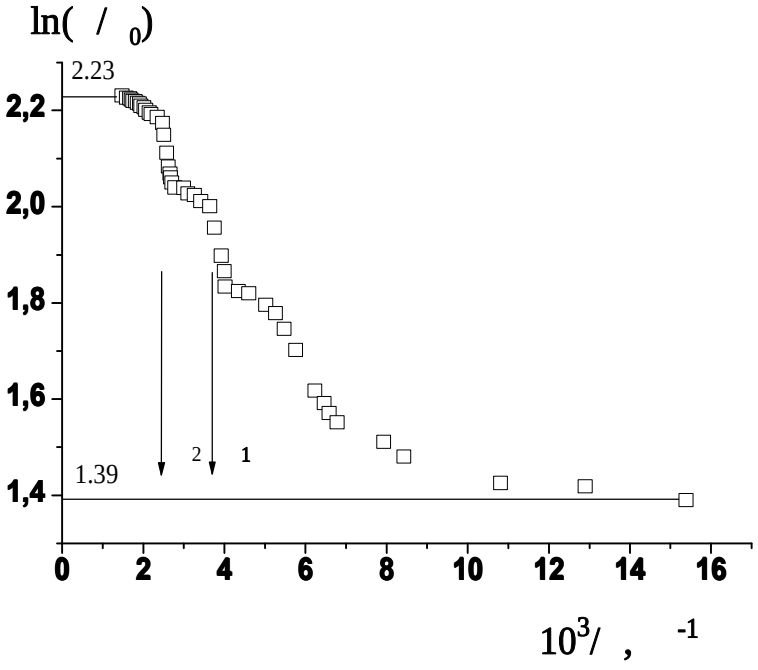


Рис.11. Температурная зависимость ширины Γ_3 “широкого” лоренциана

В общем случае параметр ΔE_d можно назвать фактором, возмущающим равновесные состояния ионов фтора и характеризующим среднюю энергию возбуждения i–й релаксационной моды, определяемой переходом тех или иных ионов фтора в междоузлия. Параметр $\nu_i = \tau_i^{-1} = g\nu_o \times \exp(-\Delta E_d/kT)$ определяет среднюю частоту такой моды, $\tau_i = \nu_i^{-1}$ – время релаксации возбуждений в анионной подрешетке, вызванных перемещениями i–го типа, ν_o – узельная частота подвижного иона, $g = 1/6$ – структурный фактор для решетки LnF_3 (относительная доля междоузлий).

В аррениусовских координатах $\ln(\Gamma_i/\Gamma_o) - 1000/T$, где $\Gamma_i = \nu_i/2\pi = (1/2\pi)\times g\nu_o \times \exp(-\Delta E_d/kT)$ соответствует “широкому” лоренциану и, значит, $\Gamma_i = \Gamma_3$, $\Gamma_o = (1/2\pi)\times g\nu_o$, $\nu_o \approx 390$ см$^{-1}$, был обработан температурный график ширины Γ_3 “широкого” лоренциана (рис. 11). Значения ΔE_d и энергии E_d активации движения ионов фтора, а также соответствующие им интервалы температур приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения релаксационной энергии ΔE_d и энергии E_d активации движения ионов фтора в решетке кристаллов LnF_3 (Ln = La, Ce).

Интервал T, К	ΔE_d, эВ	E_d, эВ	Примечания
160 – 200	0,014	0,014	Движение ионов F_1 и F_2 в расщепленных узлах
200 – 240	–	–	Переходная область
240 – 270	0,035	0,28	Движение отдельных ионов F_1
280 – 360	0,004	0,03	Движение ионов F_1 в СИ фазе.
380 – 440	0,046	0,37	Движение отдельных ионов F_2 и F_3
460 – 640	0,005	0,04	Движение ионов F_2 и F_3 в СИ фазе.

В пятой главе “Кооперативные явления в решетке суперионных кристаллов структурного типа LaF_3” в рамках микроскопического подхода на примере разупорядоченной решетки кристалла LaF_3 описан механизм межчастичных (коллективных) взаимодействий и получено аналитическое выражение для вычисления кооперативного вклада в параметры, определяющие энергетическую сторону процесса “плавления” решетки LnF_3.

Для СИ материалов со структурными ФП (с изменением симметрии решетки) механизм разупорядочения достаточно изучен и подробно описан. Для большого же класса веществ с собственным структурным беспорядком, размытым в некотором интервале температур, механизм перехода одной из подрешеток в “квазижидкое” состояние (без изменения симметрии решетки) понятен и описан лишь в самых общих чертах. Поэтому представляется важным и актуальным показать метод вычисления энергетических параметров коллективных межчастичных взаимодействий в “квазижидкой” подрешетке, не перегруженный математическими выкладками и графиками, построенный на реалистическом описании процесса “плавления” кристаллической решетки с использованием широко известных физических подходов и приемов.

Специфичное взаимодействие между точечными дефектами в СИ фазе предполагает наличие некоторого макроскопического электрического поля. В нашем случае в качестве такого поля, выступает поле, обусловленное точечными дефектами с зарядами $\pm e$ ($-e$ в междоузлии и $+e$ в вакансии). Тогда по модели Гуревича–Хубермана энергию образования n точечных дефектов в решетке кристалла в СИ фазе удобно представить в виде

$$E(n) = nE_a - \lambda f(n). \qquad (8)$$

Здесь первый член справа определяет энергию образования n не взаимодействующих (изолированных) дефектов Френкеля, E_a – энергия образования таких дефектов. Второй член учитывает результат коллективных межчастичных взаимодействий во множестве точечных дефектов, λ – параметр, характеризующий результирующее взаимодействие в системе межузельных ионов и вакансий (притяжению между ними соответствует $\lambda > 0$) и который необходимо определить, $f(n)$ – некоторая нелинейная функция числа точеных дефектов. В простейших моделях для оценки числа взаимодействующих пар дефектов часто полагают $f(n) = n^2/2$ и (8) принимает вид

$$E(n) = nE_a - \lambda n^2/2. \qquad (9)$$

Здесь параметр λ, подлежащий вычислению, имеет смысл средней энергии взаимодействия двух пар точечных дефектов. Под n понимается число пар противоположно заряженных точечных дефектов с зарядами $\pm e$. Далее излагается авторская модель диссертанта для расчета параметра λ (без графического решения нелинейных уравнений и т.п. – как в модели Гуревича–Хубермана).

По авторской модели в условиях равновесного числа пар дефектов энергию u образования одной пары дефектов Френкеля можно записать как разность $E(n+1)–E(n)$. Тогда энергия образования одной пары дефектов в ансамбле взаимодействующих дефектов с учетом (9) зависит от n следующим образом:

$$u = E_a – \lambda n. \qquad (10)$$

Для расчета параметра λ далее использован тот факт**,** что в СИ фазе в объеме кристаллов LnF_3 очень много полярных частиц с зарядами $\pm e$. Было сделано предположение, что основной вклад во взаимодействие точечных дефектов вносит диполь–дипольное взаимодействие между полярными частицами с зарядами $\pm e$ и что энергию связей в массиве точечных зарядов можно оценить в рамках парного взаимодействия между дефектами-диполями. Это предположение представляется достаточно обоснованным по следующим соображениям: 1) заряды $\pm e$ находятся достаточно близко друг к другу, образуя полярную пару – диполь с электрическим моментом $\boldsymbol{P} = e\boldsymbol{l}$ ($|\boldsymbol{l}| = l$ – плечо диполя); 2) множество дефектов-диполей формируется парами точечных дефектов, расположенных на определенном расстоянии r друг от друга, причем расстояние r в 3,0–3,5 раза превышает плечо диполя l; 3) взаимодействие между дефектами-диполями в решетке LnF_3с хорошей точностью можно описать в рамках точечного приближения ввиду высокой ионности связей в этих кристаллах.

Поскольку энергия при диполь–дипольном взаимодействии пропорциональна r^{-6}, для произвольно выбранного в объеме кристалла дефекта-диполя энергия его взаимодействия со всеми n дефектами-диполями решетки, как показано в диссертации, с погрешностью 4–6 % определяется ближайшими дефектами-диполями. Значит, в (10) вместо n достаточно учесть $z = 6$ ближайших дефектов-диполей. Тогда энергия u образования одного дефекта-диполя во множестве взаимодействующих дефектов-диполей в СИ фазе запишется как

$$u = E_a – \lambda z(1+g)^{-1} \text{ или } \lambda z(1+g)^{-1} = E_a – u. \qquad (11)$$

Здесь $\lambda z(1+g)^{-1}$ –кооперативный член, $g = 1/6$ – доля междоузлий, $(1+g)^{-1} = 0{,}86$ – их заселенность. Примечательно, что кооперативный член $\lambda z(1+g)^{-1}$ равен разности двух энергий: энергий образования дефекта-диполя в ДЭ и СИ фазах.

В СИ фазе в ближайшем окружении произвольно выбранного дефекта-диполя P_o в среднем находится $z(1+g)^{-1} = 6 \times 0{,}86 \approx 5$ дефектов–диполей, статистически распределенных по $z = 6$ – ти междоузлиям. Для определения потенциальной энергии взаимодействия выделенного диполя P_o с полем i-го диполя из числа ближайших N дефектов-диполей была применена модель Лоренца, используемая в теории диэлектриков для расчета напряженности

локального электрического поля, действующего на выделенную частицу в полярном диэлектрике.

В модели Лоренца на каждую полярную частицу действует среднее макроскопическое (малое) поле $\boldsymbol{\varepsilon_{кр}}$, определяемое всей совокупностью частиц среды. При микроскопическом подходе можно считать, что суммарное поле $\boldsymbol{\varepsilon_e}$, действующее на частицу, в общем случае отличается от среднего макроскопического поля $\boldsymbol{\varepsilon_{кр}}$, и представляет сумму $\boldsymbol{\varepsilon_{кр}} + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}$ (рис. 12). В рамках модели Лоренца для расчета напряженности поля $\boldsymbol{\varepsilon_e}$ в полярном диэлектрике выделяется область размером D и малая сфера в ней радиусом $r_o<D$, включающая выделенную частицу и ближайшие к ней N полярных частиц–диполей (рис. 12).

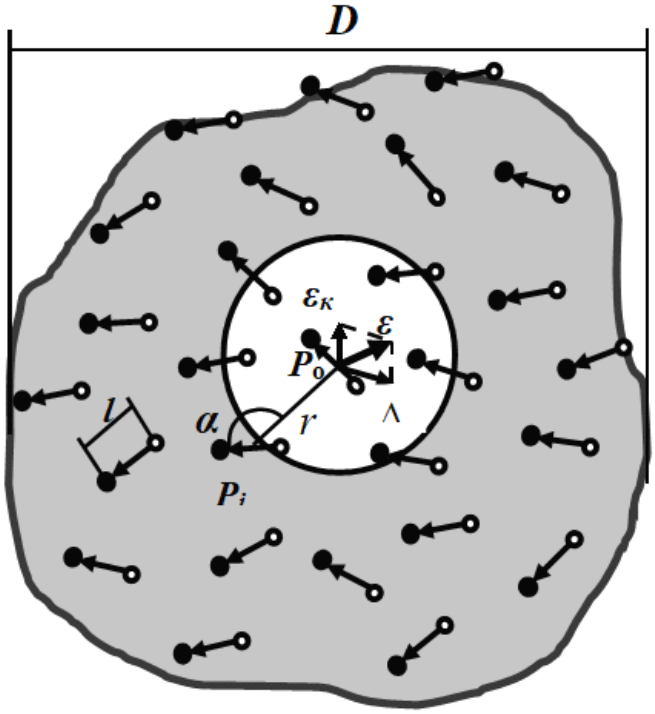


Рис. 12. Модель локального поля ε_e для сферической полости в полярном диэлектрике размером D, содержащем дефекты-диполи с зарядами $\pm e$

При выполнении соотношений $l<r_o<D$ (l– плечо диполя) можно записать: $\boldsymbol{\varepsilon_e} = \boldsymbol{\varepsilon_{кр}} + \Delta\boldsymbol{\varepsilon}$. Здесь $\Delta\boldsymbol{\varepsilon}$ – добавочное быстро меняющееся поле, создаваемое полярными N частицами из сферы радиуса r_o. В этом случае для множества направлений вектора $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ появляется наиболее вероятное $<\boldsymbol{\varepsilon_i}>$, характеризуемое некоторым средним значением $<\varepsilon_i>$. В рамках рассматриваемой модели решеточного газа полярных частиц средняя потенциальная энергия взаимодействия выделенного диполя P_o с полем $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ i-го диполя записывается в виде $U_{oi}= -P_o(1/N)\times<\varepsilon_i>\times<\cos\beta>$, где $<\varepsilon_i> = (P_o/\delta_v r_{oi}^3)\times(1+3<\cos^2\alpha>)^{1/2}$ есть средняя напряженность поля i-го диполя в месте расположения диполя P_o, которая соответствует наиболее вероятному направлению вектора $\boldsymbol{\varepsilon_i}$. Множитель $1/N$ учитывает повторяющиеся связи диполя P_o с ближайшими N диполями, α – угол между направлением P_i и прямой, проведенной из его середины в середину диполя P_o, для решетки LaF_3 $r_{oi}= (1/N)\Sigma r_i \approx 0{,}556$ нм – среднее расстояние между центральным диполем P_o и ближайшими диполями P_i; β– угол между осью P_o и средним направлением $<\boldsymbol{\varepsilon_i}>$; $\delta_v= 2{,}6$ – диэлектрическая проницаемость материала на высоких частотах, сравнимых с частотой прыжков подвижного иона.

Вычисление средних величин показало, что

$$<\cos^2\alpha> = 1/3,\ <\varepsilon_i>= (2)^{1/2}P_o/\delta_v r^3_{oi},\ <\cos\beta> = P_o(1/N)<\varepsilon_i>/3kT. \quad (12)$$

Тогда средняя потенциальная энергия взаимодействия выделенного диполя P_o со средним полем $\langle\varepsilon_i\rangle$ произвольного i–го диполя из ближайшего окружения может быть записана в виде

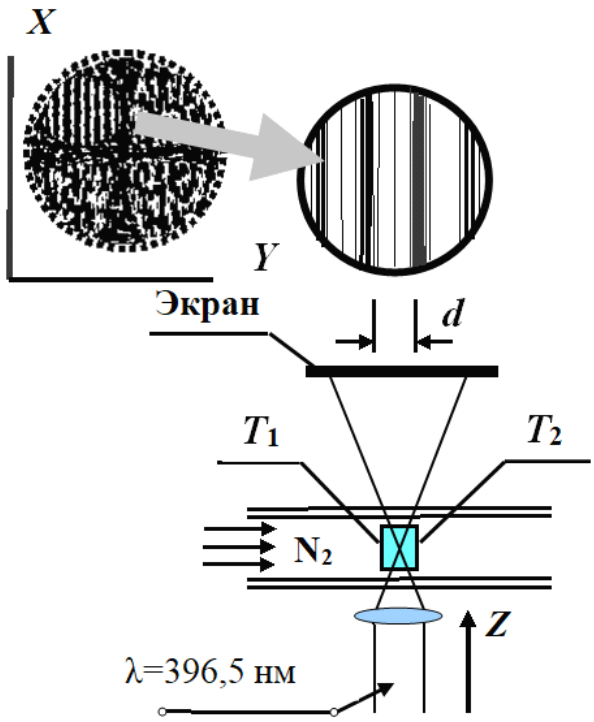
$$U_{oi} = -(2/3)(P_o^2/\delta_v r_{oi}^3)^2(1/N)^2(1/kT) \qquad (13)$$

Расчет по (13) для $T = T_c = 263$ К показал, что параметр $U_{oi} = 0{,}032$ эВ. Очевидно, что величина U_{oi}, определяющая среднюю энергию в массиве взаимодействующих дефектов в расчете на одну диполь–дипольную связь, эквивалентна введенному ранее в соотношениях (9)–(11) параметру λ, характеризующему среднюю энергию взаимодействия двух пар точечных дефектов. В силу аддитивности энергетических параметров для энергии взаимодействия произвольного диполя-дефекта P_o с полями ближайших N дефектов-диполей получим:

$$U_{oi}N = \lambda N = -(2/3)P_o^2/\delta_v r_{oi}^3)^2(1/N)(1/kT). \qquad (14)$$

Откуда следует, что кооперативный член $\lambda z(1+g)^{-1} = \lambda N = 0{,}032$ эВ×5 = 0,16 эВ. Таким образом, кооперативный член $\lambda z(1+g)^{-1} = (0{,}16 \pm 0{,}02)$ эВ.

Таким образом, впервые для класса СИ проводников с размытыми ФП для СИ состояния получено аналитическое соотношение (13), определяющее среднюю энергию взаимодействия между двумя парами дефектов-диполей в массиве взаимодействующих дефектов-диполей.



В верхней части рисунка показана дифрак-ционная картина, развернутая на 90°.

Рис. 13. Дифракция света на периодических пространственных структурах в объёме образца в суперионной фазе неоднородно нагретого кристалла LaF_3

В шестой главе "Волновой перенос тепла в суперионной фазе трифторида лантана" приведены результаты оптических экспериментов по исследованию эффекта самоорганизации ионов фтора в неоднородно нагретой решетке кристалла LaF_3 в СИ состоянии. Рассмотрена также волновая форма переноса тепла в решетке твердого тела, находящегося в неоднородном температурном поле.

При исследовании рассеяния света кристаллом LaF_3 было установлено, что в области температур, превышающих $T_c = 263$ К – температуру фазового перехода в СИ состояние, при неоднородном распределении

температуры вдоль образца LaF_3 в проходящем свете (на экране в плоскости *XY*) видна картина из чередующихся темных и светлых полос, бегущих в направлении, обратном градиенту температуры (градиент температуры по определению направлен в сторону бóльших температур). Лазерный луч направлялся снизу вдоль оси *Z* на грань 3×3 мм^2 и фокусировался в центре образца (рис. 13). Поперечный размер луча в области фокуса не превышал 2×10^{-5} м (20 мкм). Расходящийся после образца лазерный луч проецировался на экран в плоскости *XY* на расстоянии 3-х метров в виде круга диаметром ≈ 0,6 м, который делился на октанты темным коноскопическим крестом. Картина в круге для области температур $T <$ 250–270 К оставалась практически неизменной.

На основе анализа температурного поведения картины бегущих полос в диссертационной работе кратко излагается особая форма коллективной самоорганизации системы частиц (ионов), определяющая эффективные каналы диссипации тепловой энергии в неоднородно нагретой решетке кристалла LaF_3.

Наблюдаемую в эксперименте перемещающуюся волновую картину можно отнести к новому типу самоорганизации частиц в твердом теле, направленной на реализацию эффективной формы диссипации избыточной тепловой энергии и определяемой необходимостью сохранения целостности ансамбля частиц (решетки) как единой системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основные положения модифицированной модели “расщепленных узлов” в анионной подрешетке кристаллов LnF_3, описывающей механизм образования в ней тепловым образом достаточно больших межузельных полостей размерами до 95–96 % размера ионов фтора.

2. Разработана микроскопическая модель, по–новому интерпретирующая экспериментальные результаты по определению энергетических параметров внутреннего движения ионов фтора в области ФП в СИ кристаллах LnF_3.

3. Впервые определены энергии E_a (0,20-0,24 эВ и 0,04 эВ) активации разупорядочения анионной подрешетки и значения потенциальных барьеров E_m (0,26-0,28 эВ и 0,06-0,08 эВ)соответственно для ДЭ ($T<T_c$) и СИ ($T\geq T_c$) фазах кристаллов LnF_3, полученные на основе экспериментальных данных по рассеянию света и модельных расчетов.

4. Построена микроскопическая модель межчастичных коллективных взаимодействий в решетке СИ кристаллов структурного типа LaF_3, основанная на диполь–дипольном взаимодействии между парами точечных дефектов типа межузельный анион – анионная вакансия.

5. Получено аналитическое выражение для вычисления кооперативного вклада межчастичных взаимодействий в энергетические параметры внутреннего движения ионов фтора в СИ фазе кристаллов LnF_3.

6. Из анализа данных КУРС впервые установлено, что релаксационные времена для различных типов внутриячеечных прыжков ионов фтора лежат в интервалах $(0{,}13–0{,}67)\cdot 10^{-11}$ с, $(0{,}20–1{,}27)10^{-12}$ с и $(0{,}56–1{,}27)10^{-13}$ с.

7. В рамках модели собственного структурного разупорядочения решетки кристаллов LnF_3 расчетным путем сделан вывод о том, что в критической точке T_c (для LaF_3 T_c = 263 К), имеет место лишь частичное разупорядочение анионной подрешетки, а именно: в точке T_c разупорядочивается 1/3 часть от максимально возможного числа разупорядоченных ионов фтора.

8. К важным выводам, полученным из экспериментальных результатов, следует отнести заключение о том, что переход анионной подрешетки LnF_3 в “квазижидкое” ВП состояние определяется значительным (в несколько раз) уменьшением потенциальных барьеров E_m вблизи точечных дефектов-диполей.

9. При прохождении лазерного луча через неоднородно нагретый образец LaF_3 обнаружен новый эффект – “бегущая” дифракционная картина из темных и светлых полос, перемещающихся от более нагретой грани кристалла к менее нагретой. Такая дифракционная картина определяется рассеянием света плоскими атомарными слоями в объеме образца LaF_3 с различающимися значениями коэффициента преломления.

10. Качественно описана новая форма теплопереноса в решетке твердого тела (СИ кристалла LaF_3), находящегося в неоднородном температурном поле. Наблюдаемая визуально картина движущихся темных и светлых полос (волн) характеризуется различного типа согласованными коллективными перемещениями ионов фтора в междоузлия и определяет движение фазы волны.

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

KRIVOROTOV VALERIY FEDOROVICH

STRUCTURAL AND DYNAMICAL PARAMETERS OF INTERNAL MOTION AND COOPERATIVE PROCESSES IN SUPERIONIC TRIFLUORIDES LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr)

01.04.03 – Molecular physics and heat physics

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION (DSc) ON THE PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

TASHKENT– 2019

The subject of the doctoral dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2019.2.DSc/FM137

Dissertation has been prepared at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council (www.iplt.uz) and on Information-educational portal «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz).

Scientific consultant:	**Mirzaev Sirojiddin Zaynievich** Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Official opponents:	**Mamadalimov Abdugafur Teshabaevich** Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academician
	Oksengendler Boris Leonidovich Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
	Ibragimova Elvira Memetovna Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Leading organization	**Physical-technical Institute**

The defense will take place on «___» _____2019 at _____ at the meeting of the Scientific Council number DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 at Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, 33 Durmon yuli street. Phone/fax: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz).

The dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № ___) (Address: 100125, 33, Durmon yuli str., Tashkent, Uzbekistan. Phone: (+99871) 262-31-69).

The abstract of the dissertation is sent out on «___» _____ 2019.

(Mailing report № _____on «___» _____ 2019).

Kh.B. Ashurov
Chairman of scientific council on award of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor

D.T. Usmanov
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, senior researcher

S.A. Bakhramov
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, professor, academic

INTRODUCTION (Abstract of DSc thesis)

The aim of the study is to reveal within the framework of a microscopic approach the main regularities of anomalously intensive internal motion within the wide range of temperature and describe analytically a mechanism of interparticle (cooperative) interactions in a “quasi-liquid” lattice of the SI crystals of a structural type LaF_3.

The object of the study. The crystals of light rare-earth trifluorides with the general formula LnF_3 (Ln – La, Ce, Pr) were used as an object of the research work. These crystals have sufficiently high specific ion conductivity (~ 10^{-5}–10^{-4} S/cm) for room temperature over the temperature range 280–320 K.

Scientific novelty of the research consists of the following:

A new model of defining the energy parameters of the activation processes in “quasi-liquid” sublattice has been proposed for SI crystals with smeared phase transitions; this model describes the real values of those parameters associated with inner-cell motion of ions.

For the first time, the activation energy of anion sublattice disordering for the intervals $T<T_c$ and $T\geq T_c$ (T_c is the critical temperature separating the dielectric and superionic phases in LnF_3; for LaF_3 T_c= 263 K) has been defined on the basis of analysis of the temperature behavior of the Raman-line width.

For the first time, on the basis of the data of quasi-elastic scattering of light for the regions of phase transformations the lifetimes of mobile ions have been defined for different types of motion of fluorine ions in the crystalline lattice.

A model describing the interaction between point Frenkel defects in the dipole-dipole approximation has been proposed for SI crystals. Within this model an analytical expression for estimation of a contribution of the cooperative effects to the energy parameters of the lattice disordering process has been obtained.

A phenomenon that was not observed experimentally before has been found for the LaF_3 crystal being in the SI phase. The phenomenon is that when a laser beam passes through an inhomogeneously heated sample of LaF_3 a picture in the form of moving dark and light bands (waves) running from the more heated face of the LaF_3 sample to the less one is seen on the monitor.

A quantum-mechanical model characterizing the running bands as a diffraction pattern that is due to light scattering by inhomogeneous planar atomic structures in the bulk of the LaF_3 crystal has been proposed. These structures are parallel to the heated face of the crystal sample and formed in the SI phase when there is a temperature gradient in the crystal sample.

Implement of research results.

Based on the development of the basic principles in the problem of the formation of high internal motion and a new approach to the description of interparticle (cooperative) interactions in the "quasi-liquid" lattice of superionic conductors LnF_3:

The experimental data on the temperature dynamics of the concentration of mobile fluorine ions were used to conduct research on the production of antireflection coatings for solar cells in the framework of project No. A14-F024

“Development of technology for producing nanocomposite materials in the Big Solar Furnace for creating optical coatings with desired properties” at the Institute of Materials Science, Academy of Sciences RUz in 2009-2011 (certificate No. 2/1255 - 2049 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated July 25, 2019). The using of scientific results has increased enlightenment by 4.7% for plastic and 2.2% for glass substrates, and thereby increase the efficiency of solar cells.

The self-organization model of mobile ions and calculations of the transfer of excess thermal energy through mass micromotion of ions in inhomogeneously heated crystal lattices were used to model the energy parameters of a mobile ion in an array of ions with different lattice configurations within the framework of the project OT-F-2–061 “Polar photovoltaic effects in semiconductors and dimensional quantum wells ”at the Ferghana State University (certificate No. 89-03-2835 of the Ministry of Higher and Secondary Education of the Republic of and Uzbekistan from July 29, 2019).The using of scientific results allowed us to expand the boundaries of the study of the energy parameters of a mobile ion in an array of ions with various lattice configurations.

The experimental data obtained in the thesis, when studying a new approach to describing heat transfer and the temperature dependence of specific heat, were used to test new theoretical approaches and establish the laws of metastable optical absorption and luminescence of lithium tetraborate crystals Li_2BO_7, establish the fact of the existence of superionic transfer in a $LiCuVO_4$ crystal and obtain new ones experimental data on the change in heat capacity of the superionic LiCuVO4 crystal(Physics of the Solid State, 44, 2002, 1085—1092, IF=0,95*;* Physics of the Solid State*,* 45, 2003, 2093—2098, IF=0,95; Physics of the Solid State, 46, 2004, 1933—1934*,*IF=0,95).The using of scientific results made it possible to establish new laws of metastable optical absorption and luminescence of lithium tetraborate crystals Li_2B4O_7, to establish the existence of superionic transfer in a $LiCuVO_4$ crystal, and to obtain new experimental data on the change in the heat capacity of a superionic $LiCuVO_4$ crystal.

Publication of research results. Within the thesis 34 scientific works, including 1 book, 11 publications in local journals and 11 articles in journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publication of main scientific results of dissertation were published.

Structure and scope of the thesis . The thesis consists of introduction, six chapters, conclusion and list of references. The work contains 198 pages, 52 figures and 5 tables.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Abdulchalikova N.R, Aliev A.E, Krivorotov V.F, Khabibullaev P.K. Two-level Systems in Superionic Conductors // Solid State Ionics-Elsevier (Netherlands), 1997.- Vol. 96.- pp. 347-353. (№ 1. Web of Science; IF=2.354).

2. Aliev A.E, Krivorotov V.F, Khabibullaev P.K. Specific heat and thermal conductivity of superionic conductors in the superionic phase // Physics of the SolidState - Pleiades Publishing (USA), 1997. -vol. 39. – pp. 1378–1382. (№ 1. Web of Science; IF=0.860).

3. Абдулхаликова Н.Р. Криворотов, В.Ф. Хабибуллаев П.К. Теплоемкость и теплопроводность суперионных проводников при высоких температурах // Узбекский физический журнал. − Ташкент (Узбекистан), 1997, -№ 2. с. 5-12. (01.00.00. №5).

4. Abdulchalikova N.R, Aliev A.E, Krivorotov V.F, Khabibullaev P.K. Thermally activated two-level Systems in Superionic Conductors // Solid State Ionics-Elsevier (Netherlands), 1998. - vol. 107. - pp. 59-65. (№ 1. Web of Science; IF=2.354).

5. Криворотов В.Ф, Фридман А.А. Особенности кристаллической структуры и механизм разупорядочения анионной подрешетки в суперионных проводниках структурного типа LaF_3 // Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2004, -Т. 6. -№ 4. с. 251-255. (01.00.00. №5).

6. Криворотов В.Ф, Фридман А.А. Энергетика процесса разупорядочения решетки кристаллов структурного типа LaF_3 в области суперионных фазовых переходов // Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2005, -Т. 7, № 1. с. 22-26. (01.00.00. №5).

7. Криворотов В.Ф, Фридман А.А. Энергия активации движения и активационные объемы в суперионных трифторидах со структурой тисонита // Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2006, -Т. 8. с. 328-332. (01.00.00. №5).

8. Криворотов В.Ф, Фридман А.А. Особенности поведения теплоемкости в суперионном кристалле LaF_3 // Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2007, -Т. 9, № 1. с. 45-48. (01.00.00. №5).

9. Криворотов В.Ф, Хабибуллаев П.К. Особенности межчастичных взаимодействий в решетке суперионных трифторидов структурного типа LaF_3 // Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2008,-Т.10, №-1, с. 31-34. (01.00.00. №5).

10. Криворотов В.Ф, Хабибуллаев П.К. Низкотемпературный фазовый переход типа порядок-беспорядок в суперионных кристаллах структурного типа LaF_3 // Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2008,Т. 10, №-2. с.108-111. (01.00.00. №5).

11. Криворотов В.Ф., Чарная Е.В., Фридман А.А., Ахмеджанова Н.Х. Особенности ионной проводимости композитов на основе $LiIO_3$ и Al_2O_3 //Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2009, -Т.11, №2, с. 104-107 (01.00.00. №5).

12. KrivorotovV. F, KhabibullaevP.K, SharipovKh. T, Fridman A. A. Anion disorder in LnF_3 (Ln = La, Ce, Pr) crystals // Inorganic Materials-Pleiades Publishing (USA), 2010. -vol. 46.- pp. 668–672. (№ 1. Web of Science; IF=0.699).

13. Krivorotov V.F, Khabibullaev P. K, Fridman A. A, Sharipov Kh. T. Activation energy for anion disordering in LnF_3 (Ln = La, Ce, Pr) superionic crystals // Inorganic Materials-Pleiades Publishing (USA), 2010. -Vol. 46.- pp. 784–788. (№ 1. Web of Science; IF=0.699).

14. Krivorotov V. F, Khabibullaev P. K, Fridman A. A, Charnaya E. V, Kh. T. Sharipov. Specific heat and enthalpy of lattice disordering of LaF_3 superionic crystals // Inorganic Materials-Pleiades Publishing (USA), 2010. -Vol. 46. –pp. 1143–1146. (№ 1. Web of Science; IF=0.699).

15. Krivorotov V. F, Khabibullaev, P. K, Fridman A. A, Charnaya E. V, Sharipov Kh. T. Thermodynamic properties of LaF_3 superionic crystals near their phase transition// Inorganic Materials-Pleiades Publishing (USA), 2010. –Vol. 46. – pp. 1260–1264. (№ 1. Web of Science; IF=0.699).

16. Криворотов В.Ф, Фридман А.А, Чарная Е.В. Квазиупругое рассеяние света в суперионных кристаллах LnF_3 (Ln = La, Ce, Pr). Узбекский физический журнал. –Ташкент (Узбекистан), 2011. -Т. 13, № 2. -С. 104-109. (01.00.00. №5).

17. Криворотов В.Ф. Волновая форма переноса тепла в суперионной фазе трифторида лантана – пример самоорганизации частиц в конденсированных средах. Узбекский физический журнал. –Ташкент (Узбекистан), 2011. -Т. 13, №5, -С. 320-333. (01.00.00. №5).

18. Криворотов В.Ф. Особенности активационных процессов в решетке суперионных проводников с собственным структурным беспорядком // Узбекский физический журнал. –Ташкент (Узбекистан), 2012. -Т. 14. № 1. -С. 11-19. (01.00.00. №5).

19. Krivorotov V. F. New approach to treating the energetics of activation processes in the lattice of superionic conductors with intrinsic structural disorder // Technical Physics-Pleiades Publishing (USA), 2013. -Vol. 58.-pp. 704-709. (№ 1. Web of Science; IF=0.707).

20. Krivorotov V.F. Cooperative interactions in the lattice of LaF_3-Type superionic crystals // Technical Physics-Pleiades Publishing (USA), 2013, -Vol. 58. - pp. 696–703.(№ 1. Web of Science; IF=0.707).

21. Krivorotov V.F. Cooperative interactions in the lattice of LaF_3-Type superionic crystals. //Technical Physics-Pleiades Publishing (USA), 2013.-Vol. 58. -pp. 696-703. (№ 1. Web of Science; IF=0.707).

22. Krivorotov V.F. Self-organization of particles in the superionic phase of lanthanum trifluoride. // Technical Physics-Pleiades Publishing (USA), 2013 -Vol. 58. -pp. 80-87. (№ 1. Web of Science; IF=0.707).

II бўлим (II часть; II part)

23. Криворотов В.Ф, Шарипов Х.Т. Позиционный беспорядок и энергетика ионного переноса в суперионных кристаллах структурного типа тисонита // Региональный семинар “Структурнодинамические процессы в неупорядоченных средах”, Ташкент. 1992. Ч. 1. с. 44-46.

24. Криворотов В.Ф, Шарипов Х.Т. Скорости ионного переноса и динамика решетки редко-земельных трифторидов в суперионной фазе //Региональный семинар “Структурнодинамические процессы в неупорядоченных средах”, Ташкент. 1992. Ч. 1. с. 58-60.

25. Алиев А.Э, Криворотов В.Ф, Абдулхаликова Н.Р. Термоактивационная модель двухуровневых систем в суперионных проводниках // Международная региональная конференция “Перспективные материалы и новые технологии”. 17-22 окт. Ташкент. 1995. с. 22-24.

26. Aliev A.E, Krivorotov V.F, Kholmanov I.N. Model of structural lattice disordering in Superionic Crystals like LaF_3 by the quasielastic light scattering study // Abstract of 12 th International Conference on Solid State Ionics, Sani Beach, Greece, Thessaloniki,Yune 6-12, 1999, p. 21, D-09-P.

27. Kholmanov I.N, Krivorotov V.F, Aliev A.E, Akhmedjanova N.Kh. Study the ionic and thermal conductivity of nanostructured composite materials prepared by different methods // International Conference on Problems of microstructured hard and soft matter. ScienceandTechnology. Samarkand, 2-3 Nov. 2000,p. 32-36.

28. Криворотов В.Ф. Квазиупругое рассеяние света в суперионных кристаллах структурного типа LaF_3 // Труды Международного семинара “Лазерная физика, прикладные аспекты оптики и лазерной физики”. НУУз. Ташкент. 22 дек. 2006. с. 46-51.

29. Криворотов В.Ф., Хабибуллаев П.К. Энергетические параметры, определяющие фазовые превращения в решетке суперионных кристаллов структурного типа LaF_3 // Международная научная конференция “Становление и развитие научных исследований в высшей школе”, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А. Воробьева. Труды конференции. Россия, Томск. 2009. Т. 1. с. 344–348.

30. Krivorotov V.F, Nujdov G.S, Fridman A.A, Bruskov V.P. On the potential relief of superionic LaF_3 lattice // Book of Abstracts. The 9th Uzbek-Korean Symposium NANOSCIENCE: Problems and prospects. Quantum Functional Materials and Devices, Tashkent, 2010, Nov. 2-5, p. 42.

31. Криворотов В.Ф “Внутренняя подвижность и кооперативные явления в суперионных трифторидах” // Монография. Изд.: LAMBERT Academic Pablishing, Saarbrücken, Deutschland Германия, 2013 г., 286 стр.

32. Криворотов В.Ф, Нуждов Г. С. Активационные энергии процесса разупорядочения анионной подрешетки в трифториде лантана // Оптические методы в современной физике, Ташкент, Узбекистан. 27-28 мая 2016 года. С. 76.

33. Криворотов В.Ф, Мирзаев С.З, Нуждов Г. С. Активационные энергии внутреннего движения и кластеризация дефектов в наноразмерной решетке

суперионного проводникаLaF_3 // Фундаментальные и прикладные вопросы физики. Ташкент. 13-14 июня 2017 г. с. 132-136.

34. Криворотов В.Ф, Нуждов Г. С. Внутрикристаллический потенциальный рельеф в нанорешетке СИ кристалла LaF_3, допированного алюминием // 7-я Международная конференция по физической электронике. Ташкент 18-19 мая 2018 г. с. 141.

Автореферат «Тил ва адабиёт таълими» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди (09.08.2019 йил).