

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

НУЖДОВ ГЕОРГИЙ СЕРГЕЕВИЧ

СУПЕРИОНЛИ ТРИФТОРИДЛАРДА ФАЗАВИЙ ЎТИШ
СОҲАСИДАГИ ИЧКИ ҲАРАКАТ ДИНАМИК ПАРАМЕТРЛАРИ

01.04.03 – Молекуляр физика ва иссиқлик физикаси

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2020

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)
диссертацияси автореферати мундарижаси**

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

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on physical-mathematical sciences**

Нуждов Георгий Сергеевич

Суперионли трифторидларда фазавий ўтиш соҳасидаги ички ҳаракат
динамик параметрлари3

Нуждов Георгий Сергеевич

Динамические параметры внутреннего движения в области фазовых
переходов суперионных трифторидов.....23

Nuzhdov Georgiy Sergeevich

Dynamic parameters of internal motion in the region of phase transitions of
superionic trifluorides.....43

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....47

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

НУЖДОВ ГЕОРГИЙ СЕРГЕЕВИЧ

СУПЕРИОНЛИ ТРИФТОРИДЛАРДА ФАЗАВИЙ ЎТИШ
СОҲАСИДАГИ ИЧКИ ҲАРАКАТ ДИНАМИК ПАРАМЕТРЛАРИ.

01.04.03 – Молекуляр физика ва иссиқлик физикаси

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2020

Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасида В2017.3.PhD/FM104 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация ЎЗР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.iplt.uz) ва "ZiyoNet" Ахборот таълим порталида (www.ziyo.net.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Мирзаев Сирожиддин Зайниевич
физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Оксенгендлер Борис Леонидович
физика-математика фанлари доктори, профессор

Маматкулов Шавкат Исроилович
физика-математика фанлари номзоди

Етакчи ташкилот:

Самарқанд Давлат университети

Диссертация ҳимояси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2020 йил «10» 12 соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./Факс: (+99871) 262-31-63, факс: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).

Диссертация билан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (6 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел: (+99871) 262-31-69.

Диссертация автореферати 2020 йил «04» 12 да тарқатилди.
(2020 йил «04» 12 даги 6 рақамли реестр баённомаси).



Х.Б. Ашуров

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

И.Р. Ядгаров

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

Б.Е. Умирзаков

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, ф.-м.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Сўнгги ўн йилликларда, тартибсиз қаттиқ жисмлар системаларининг тадқиқотига бўлган қизиқиш, баъзи қаттиқ жисм материалларида, шиддатли аномал ички ҳаракатнинг ўзига хослигини ва қонуниятини ўрганиш билан боғлиқ бўлган молекуляр физика, физикавий кимё ва янги физика-кимё йўналишининг қаттиқ жисм физикаси туташган жойда шаклланиши билан ва уларни техника ва энергетика тармоқларида муваффақиятли қўлланилиши билан белгиланади. Бундан ташқари, ноодатий тезкор ички ҳаракатлар суперионли (СИ) ўтказгичлар ёки қаттиқ электролитлар деб номланган, аномал юқори ички ҳаракатчанликли ионли материалларга тегишли бўлган моддаларнинг етарлича кенг синфида амалга оширилади. Одатдаги СИ ўтказгичларнинг ион ўтказувчанлиги қиймати кучли электролитларнинг концентрацияланган эритмалар учун хос бўлган қийматга яқин.

Бугунги кунда, дунёда СИ материаллар иккиламчи автоном электр энергия манбалари – катта ток зичлигига эга бўлган батареялар ва аккумуляторлар, энергия тўпловчи конденсаторлар, электрохром дисплейлар, ҳар хил ахборот ўзгартиргичлар, ҳар хил моддаларнинг таркибини таҳлил қилувчи электрокимёвий датчиклар ва бошқа функционал электрик қурилмаларни яратишда муваффақиятли қўлланилиб келинмоқда. Шу билан бирга, шуни таъкидлаш керакки, анион типигаги ўтаказувчанликка эга бўлган СИ материаллар синфи (катион ўтказувчанликли СИ материаллар билан солиштирганда) энг кам ўрганилган. Хусусан, материалнинг эриш ҳароратидан етарлича узокдаги, баъзи ҳарорат ораликларида, диэлектрик (ДЭ) фазадан СИ диффуз ҳолатига ўтивчи, бир қатор анион ўтказувчанликли СИ ўтказгичлар нисбатан кам ўрганилган. Шу сабабдан, диффузион фазавий ўтишга (ФЎ) эга ионли материалларнинг катта синфидаги, LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) кристалларининг СИ кристалл панжарасининг “эриш” ҳодисасини батафсил тушунтириш билан боғлиқ саволлар аниқ бир жавобсиз колмоқда.

Сўнги вақтларда Ўзбекистон Республикасида СИ ўтказгичларнинг синтези усуллари ва оптик хусусиятларини ўраганишга бўлган этибор кучайди, шунингдек ўтказувчанлик самарасини ва кимёвий турғунлигини оширишга қаратилган, долзарб масалалар бўйича тадқиқотлар ва инновацион ишлар олиб барилмоқда. Мамлакатимизда илм-фан ривожини муваффақиятли амалга оширишда ва улардан амалий тадқиқотларда самарали фойдаланишда катта аҳамиятга эга бўлган фундаментал тадқиқотлар ва ишланмаларнинг асосий йўналишлари 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегиясида акс этган¹.

¹ 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 – сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Ўзбекистон Республикаси Президентининг Фармони.

Ушбу диссертация иши Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 13 февралдаги «2017-2021 йилларда электротехника саноатини бошқаришни янада такомиллаштириш, жадал ривожлантириш ва диверсификация қилиш чора-тадбирлари тўғрисида» ПҚ-2772-сонли қарорида, 2017 йил 17 февралдаги “Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПҚ-2789-сонли қарорида, 2018 йил 14 июлдаги “Илмий ва илмий-техникавий фаолият натижаларини тижоратлаштириш самарадорлигини ошириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида” даги ПҚ-3855 қарорида кўрсатилган вазифалар билан, шунингдек шу соҳада қабул қилинган норматив-ҳуқуқий ҳужжатларда кўрсатилган вазифалар билан мос келади.

Тадқиқотнинг республикада фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Диссертация иши Ўзбекистон Республикаси илм-фан ва технологияларни ривожлантиришнинг асосий устувор йўналишларга мувофиқ бажарилган, диссертация ишининг мавзуси эса 2013-2017 ва 2017-2020 йиллардаги Давлат илмий-техник дастурининг фундаментал ва амалий тадқиқотлари билан зич боғланган. Диссертация ишининг асосий натижалари Ўзбекистон Республикасининг илм-фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишлари билан мос ҳолда олинган: ПФИ-2 – “Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик”.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. XXI асрнинг бошларида дунёнинг етакчи олимлари томонидан хона ҳароратида, нисбатан юқори ўтказувчанликли СИ материалларни олиш ва ўрганиш бўйича тажрибавий ва назарий тадқиқотлар олиб борилмоқда. Жумладан, Rhandour A., Mohamed Omari, Иванов-Шиц А. Тien С., Чарная Е., Алиев Э. сингари етакчи олимларнинг ишларида физик усулларнинг кенг имкониятларини жалб қилиб, бу бирикмаларнинг электр ва иссиқлик физикаси хоссалари етарлича батафсил ўрганилган. LnF_3 панжарасида ион ҳаракати энергетикасининг ўзига хос хусусиятлари, А. Kruk, Муриным И., Jean Senegas, Приваловым А. Adams S. сингари етакчи олимлар томонидан – ЯМР-спектроскопия ва валент боғ усуллари билан, Charnaya E., Плотников П. сингари олимлар томонидан – акустик-оптик усул билан, I. Gotlib, I. Muginлар томонидан – молекуляр динамика усули билан тадқиқ қилинган.

Юқорида келтирилган ҳолатларнинг кўпчилигида тажрибавий усул билан олинган маълумотлар, у ёки бу физик параметрни етарлича билвосита очиб (мисол учун, Алиева А., Хабибуллаева П., Акрамова А., Холманова И. ларнинг ишларидаги тажрибаларда электрофизик маълумотлар каби), ионлар ҳаракатининг кинетик ва динамик тавсифини фақат билвосита тушунтиришга муваффақ бўлмоқдалар. Шу сабабдан, LnF_3 кристаллининг анион кичик панжараси “эриш” ининг батафсил энергетик манзараси етарли даражада тадқиқ қилинмасдан қолмоқда, “квазисуяқ” ҳолатни шакллантиришнинг

энергетик параметрларини тавсифлаш эса кенг умумий маънода берилган (Сорокина Н., Гуревича Ю. ларнинг ишларида).

Бугунши кунга келиб СИ ўтказгичлар физикасида фақат ФЎ тузилишларига эга СИ ўтказгичларнинг тартибсиз панжара модели нисбатан тўлиқ тушунтирилган. Мисол учун, AgI СИ кристалли (Харкац Ю., Гуревич Ю.) учун Строк модели яхши ишлаб чиқилган бўлиб, унга кўра баъзи критик $T_c=418\text{K}$ ҳароратда ҳаракатчан кумуш ионлари учун панжара симметриясининг ўзгариши ва унда ўтказувчанлик каналларининг ҳосил бўлиши билан тузилишли ўтиши содир бўлади. Баъзи ҳарорат интервалларида диффузион, хусусий тузилишга эга тартибсиз панжарали СИ материаллар учун кристалл панжара “эриш” ининг физик сабабларини тавсифловчи ва материалнинг эриш ҳароратидан анча кичик ҳароратда, “квазисуюқ” қаттиқ жисм панжарасида шаклланган, энергетик параметрларнинг динамик манзараси билан боғланган саволларга аниқ ва бир маъноли жавоб топилмас қолмоқда.

Ҳозирги вақтда СИ ўтказгичлар бўйича илмий адабиётда, қаттиқ электролитлар панжарасининг “эриш”, массивдаги тартибга солинмаган ионларнинг жамоавий ўзаро таъсири ва уларнинг кооператив ходиса деб номланган бўш ўринлар билан тушунтирилади. Гуревич Ю., Иванов-Шиц А. Тіен С. ўзларининг илмий тадқиқотларида, тартибсиз панжарада зарралар орасидаги ўзаро таъсир, интенсив ички ҳаракатни аниқлаб, кристалл ичидаги потенциал тўсиқнинг анча пасайишига сабаб бўлаётганини тавсиялаб келмоқдалар. Шу билан бирга, ҳозирга кунда СИ ўтказгичлар бўйича машхур илмий нашрларда (Холманова И., Shermann A. Matar S. ларнинг ишларида) бундай кўп зарралаи ўзаро таъсир механизмини энергетик томондан тавсифловчи маълумотлар мавжуд эмас. Бошқача айтганда, анион кичик панжарасида жамоавий зарралараро ўзаро таъсирнинг энергетик манзараси ва “квазисуюқ” ҳолатнинг шаклланиш жараёни тўлиқ очилмаган, ҳамда турли тадқиқотлар томонидан турлича талқин қилинмоқда.

Шу нуқтаи назардан, СИ ўтказгичининг локал тузилиши билан боғлиқ бўлган динамик параметрларни тавсифловчи моделни яратиш долзарбдир, бу ионли кўчишнинг СИ мавжуд механизмлари моҳиятини сезиларли даражада тўлдирди.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасаси илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида мавжуд дастурлар тематик режаларига мувофиқ амалга оширилган: ОТ-Ф2-56, “ LnF_3 (Ln-La, Ce, Pr) нодир ер элементларининг суперион трифторидларида иссиқлик ўтказишнинг ички ҳаракати ва тўлқин шакли” (2017-2020йй.) мавзусидаги лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади: ички ҳаракатнинг энергетик параметрларини квант-кимёвий ҳисоблаш ва диффузион фазавий ўтишга эга LnF_3 нодир ер элементларининг трифторидларида “квазисуюқ” суперион ҳолатни шаклланиш жараёнини моделлаштириш орқали тавсифлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

- ДЭ ва СИ фазаларида жойлашган LaF_3 ион кристаллининг тартибсиз панжарасининг айнан бир хил моделини ишлаб чиқиш;

- ДЭ ва СИ ҳолатлар учун тугунлардан тугунлар орасига фтор ионларининг ҳар хил ўтишилари билан мос тушадиган кристалл панжаранинг потенциал рельефининг профилини тавсифлаш;

- LaF_3 нанопанжарада, фтор ионининг катак ичида кўчишини аниқловчи, ўлчам ва сирт эффектларини таъсирини аналитик тадқиқ қилиш;

Тадқиқот объекти сифатида 280-320 К соҳада, хона ҳароратида, етарлича катта солиштирма ўтказувчанликка ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ См/см) эга бўлган, LnF_3 (Ln – La, Ce и Pr) умумий тузилишга эга нодир ер элементларининг енгил трифторид кристаллари олинган. Умумий формуласи Ln –La, Ce ва Pr элементларини танлашда муҳим аҳамиятга эга бўлган нарса, бу турдаги кристаллар вакилларининг физик хусусиятларининг кучли ўхшашлиги бўлиб, бу кристалларнинг бир турини ўрганиш натижаларини бошқа турларга юқори аниқлик билан экстраполяция қилишга имкон беради.

Тадқиқот предмети LnF_3 СИ кристалл панжарасида аномал интенсив ички ҳаракатнинг энергетик манзараси ва кристалл панжарада СИ фаза шаклланиш жараёнининг энергетик параметрларини квант-кимёвий ҳисоблаш натижаларини аналитик кўрсатиш, интенсив ички ҳаракатлар шаклланиш жараёнининг ўзига ҳослиги ва диффузион фазавий ўтишга эга LnF_3 СИ кристалларида уни энергетик параметрларини квант-кимёвий ҳисоблашдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Диссертация иши бўйича тадқиқот ишларини олиб боришда қуйидаги назарий усуллардан фойдаланилди: мувозанатлашган ва мувозанатлашмаган тизимларнинг статистик физикаси, сонли оптималлашнинг интерацион усули, қаттиқ жисм панжарасида турли тартибли ва тартибсиз муносабатга эга ва зарралар сони турлича бўлган очик тизимлар термодинамикаси, макрокристалларни ҳисоблаш методи орқали ўрганиш имкониятини берувчи замонавий РМ6 ва РМ7 ярим эмпирик квант-кимёвий усуллар.

Тадқиқоднинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Илк маротаба, таркибида 1200 ион ва ўлчамлари $3,5 \times 2,0 \times 2,2$ нм бўлган LaF_3 СИ кристаллнинг структураси кристаллар структураси ва хоссаларини ўрганиш учун мўлжалланган яримэмпирик усул (РМ7) ёрдамида ионларни тартибсиз жойлашган LaF_3 кристаллида СИ ҳолати модели ишлаб чиқилган;

илк маротаба, СИ ва ДЭ фазаларида LaF_3 кристалли панжарасида алоҳида турли фтор (F_1 , F_2 , ва F_3 ионлар) ионлар фаоллашиш ҳаракати E_m энергияси ва тартибсизлаштирилган анион панжара ости E_a энергияси қийматлари яримэмпирик усулда МОРАС-16 дастурий пакетидан фойдаланган ҳолда аниқланди. Ёруғлик сочилиши бўйича олинган тажриба натижаларига мос келувчи энерия қийматлари аниқланган;

илк маротаба фтор F_1 ва F_2 , F_3 фтор ионларининг панжара тугунларидан тугунлар орасига ДЭ ва СИ фазалари йўналишларида LaF_3 кристалл рельеф потенциали профили микроскопик (атомар) модел асосида аниқланди;

илк маротаба, ДЭ ва СИ фазаларида фтор ионларининг фаоллашиш ҳаракати E_m энергияси ва қайта тақсимланиш E_a энергиялари қийматларига LaF_3 кристалли намунаси сирт турларини таъсири қонуниятлари олинди. LaF_3 кристаллининг сиртида фтор ионларининг панжара тугунларидан тугунлар орасига кўчиши ҳолати учун ДЭ (0.18 ва 0.11 эВ) ва СИ (0.06 ва 0.04 эВ) фазаларда LaF_3 нанокристалл панжарасида рельеф потенциалининг аниқ профили ишлаб чиқилган;

илк маротаба LaF_3 кристалл намунаси ўлчамларининг қайта тақсимланиш энергияси ва фтор ионлари тебраниш энергияларига таъсири квантоғмеханик ҳисоблашлар ёрдамида ўрнатилди. Таркибидаги ионлари сони ≈ 650 та ва ундан кўп бўлган LaF_3 нанокластери ва ҳажмий (макро) кристалл учун олинган қайта тақсимланиш ва фаоллашиш энергиялари бир хил қийматларга эга эканлиги кўрсатилган;

илк маротаба, паралел дипол моментлари билан вакант- тугунлар орасида жойлашган анион типли фтор ионларидан ташкил топган кўплаб дефект-диполларига эга “бир йўналишли” қайта тақсимланган нанопанжара тасодифан қайта тақсимланган стурктурали нанопанжаралар энергетик жиҳатдан (1.5-2 марта) фойдали эканлиги кванто-механик ҳисоблашлар ёрдамида аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

PM7 ярим эмперик усули ёрдамида, диэлетрик ва суперион фазаларда, LaF_3 кристалл панжарасидаги, анион кичик панжарасининг тартибсизлик энергияси E_a ва алоҳида фтор ионларининг фаол ҳаракат (миграция) энергияси E_m – бу материалнинг тузилишларини ҳисоблашда муҳим параметрлар аниқланган;

LaF_3 кристалл намунаси ўлчамларининг ва ундаги ионлар сонининг энергетик параметрлар – фтор ионларининг тартибсизлик энергияси ва миграция энергияси қийматларига таъсири исботланди. 650-700 ва ундан кўп ионларни ўз ичига олган, LaF_3 кристаллининг нанокластери ҳам, ҳажмий (макро) кристалл эга бўлган тартибсизлик энергияси ва ҳаракатни фаоллашиш энергияси каби қийматларга эгаллиги кўрсатилган;

LaF_3 кристалл намунаси сиртининг электр токи ўтказмайдиган ДЭ ва юқори ўтказувчанликли СИ фазалардаги, фтор ионларининг тартибсизлик энергияси E_a га ва ҳаракатни фаоллаштириш энергияси E_m га таъсирининг қонунияти олинди;

кристалл панжаранинг тўлиқ энергияси ҳақидаги маълумотлар асосида, ионларнинг кўчиш йўли бўйлаб E_m ва E_a тавсиф параметрларини ўз ичига олган, кристалл панжаранинг потенциал рельефининг батафсил профилини олишга имкон берадиган, диффузион фазавий ўтишга эга суперион кристалли учун универсал ҳисоблаш алгоритми ишлаб чиқилди.

Диссертация ишида тавсифланган LaF_3 кристалл панжарасининг сиртидаги аномал юқори ион ўтказувчанлик эффектини микроионика ва электроника асбобларининг ва ихчам қурилмаларнинг ФИКини ошириш учун қўллаш имконияти тавсия этилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги LnF_3 кристалл панжарасида суперион ҳолатининг шаклланиш жараёнини ўрганиш ва моделлаштиришда, конденсатланган моддалар физикасида апробация қилинган ва фойдаланилган, умумий қабул қилинган илмий ёндашувларни, маълум физик ҳолатлар ва назарий усулларни қўллаш билан таъминланган. Тадқиқот натижалари бир қатор хорижий мақолаларда чоп этилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Диссертация ишининг илмий аҳамияти диффузион ФЎ га эга СИ кристалларнинг ҳаммасига қўлласа бўладиган, LnF_3 кичик кристаллида юқори ҳаракатчан ионлар кўчишининг энергетик параметрларини ҳисоблаш учун янги алгоритм таклиф қилинганлигидан, ўлчам ва сирт эффектларининг бу параметрларга таъсири кўрсатилганлигидан, LaF_3 кристаллидаги СИ панжарасининг тартибсизлик жараёнининг квант-киммёвий модели ишлаб чиқилганлигидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти, ишда олинган натижалар юқори ион ўтказувчанликка эга янги функционал материалларнинг панжара тузилишларини ишлаб чиқишда ҳисобланган энергия параметрларини танлаш учун янги мезонларни очади, шунингдек СИ асосидаги янги асбобларнинг функционал тугунларини ҳисоблаш ва мавжуд асбобларнинг самарадорлигини ошириш учун фойдаланиш имкониятини беради.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Суперион трифторидлари-нинг фазавий ўтиш соҳасидаги ички ҳаракатининг динамик параметрларини ўрганиш натижалари асосида:

кристалл намунаси ўлчамларининг энергетик параметрлар қийматига таъсирини ҳисоблашда олинган илмий натижалар, шунингдек сирт эффектларининг ион ўтказувчанликка таъсири, “Белгиланган хусусиятларга эга бўлган оптик қопламалар яратиш учун Катта Қуёш печида нанокөмпозитли материаллар олиш технологиясини ишлаб чиқиш” № А14-Ф024 лойиҳаси доирасида (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2020 йил 6 июлдаги 2/1255-1399 маълумотномаси), қуёш элементлари учун антиқайтарувчи қопламалар яратиш бўйича тадқиқотлар ўтказишда фойдаланилди. Илмий натижалардан фойдаланиш, пластик таглик учун ёритиш даражасини 4,7 % га ва шиша таглик учун 2,2 % га оширишга, шунингдек көмпозит материаллар асосида көмпозицияли ёритиш материалларида қуёш элементларининг ФИК ни оширишга имкон берган;

кристалл намунаси ўлчамларининг энергетик параметрлар қийматига таъсирини ҳисоблаш учун модел ёндашувда олинган илмий натижалар, шунингдек сирт эффектларининг нодир ер элементлари ионлари кўчишининг энергетик параметрлари қийматига таъсири, “Кичиклаштирилган ўлчамли НЕЭ нинг тартибсиз оксидларида, нуқсон тузилиши, уйғотилган ҳолатлар ва

УБ-ИҚ диапазонидаги нурланиш конверсияси” 3.1485.2017/4.6 лойиҳаси доирасида (Урал федерал университетининг 2020 йил 19 мартдаги 33.05-32/28 маълумотномаси), Gd_2O_3 , Er_2O_3 ва Yb_2O_3 каттик жисм матрицаларида бу параметрларни ўрнатиш учун фойдаланилди. Диссертация иши натижаларидан, хусусан, янги модел ёндашувдан суперион ҳолатни шаклланишини тушунтиришда фойдаланиш, нодир ер элементларининг оксидлари асосида кичик ўлчамли тизимларни синтезининг энг мақбул режимини ўрнатишга имкон берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу ишнинг асосий натижалари 11 та республика ва халқаро илмий анжуманларда маъруза ва муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларини эълон қилинганлиги. Диссертация ишининг мавзуси бўйича 25 та илмий иш нашр қилинган, улардан 1 таси монография, 6 та нашр маҳаллий журналларда, 6 та мақола эса асосий илмий натижаларини нашр қилиш учун Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссияси тавсиф қилган журналларда нашр этилган.

Муаллифнинг олиб борилган илмий тадқиқотлардаги шахсий иштироки, LnF_3 кристаллининг СИ ида аномал юқори ички ҳаракатнинг энергетик параметрларини квант-кимёвий ҳисоблашни ўтказишдан, шунингдек олинган натижаларни ишлаш ва талқин қилишдан иборат эди.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш, тўрт боб, хулоса ва чоп қилинган илмий ишлар рўйхатидан иборат. Диссертация 30 расм, 2 жадвал ва 120 номдаги иқтибос қилинган адабиётлар рўйхатини ўз ичига олган ҳолда 120 варақдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, Республикада фан ва технологияларни ривожлантиришнинг асосий устувор йўналишлари билан боғлиқлиги аниқланган, диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар умумлаштирилган, муаммонинг ўрганилганлик даражаси келтирилган, мақсад ва вазифалари аниқ ифодаланган, тадқиқот объектлари, предметлари ва усуллари очикланган, тадқиқотнинг илмий янгилиги баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, уларнинг назарий ва амалий аҳамияти келтирилган, натижаларни жорий қилиш ва ишни апробацияси ҳақида, шунингдек диссертациянинг ҳажми ва тузилиши ҳақида қисқача маълумотлар келтирилган.

“Суперион ўтказгичларда ион ташишнинг асосий тамойиллари” деб номланган биринчи бобда ҳар хил тургаги таркибий ўзгаришларга эга каттик электролитларда, аномал шиддатли ички ҳаракатнинг муаммоларини ечиш ҳолатлари ҳақида адабиётлардаги маълумотлар қисқача умумлаштирилган. Термодинамик ёндошишнинг моҳияти қисқача баён

қилинган ва қаттиқ жисмдаги ички ҳаракатларнинг энергетик параметрларининг роли тавсифланган, хусусан тартибсиз панжаранинг фаоллашиш энергияси E_a ва зарралар ҳаракатини чекловчи потенциал тўсиқнинг қиймати E_m . Бундай кристалларнинг умумий ҳолдаги электр ўтказувчанлиги σ куйидаги муносабат билан тавсифланиши кўрсатилди

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

бу ерда n – концентрация, q – зарраларнинг заряди ва заряд ташувчиларнинг ҳаракатчанлиги μ билан аниқланади.

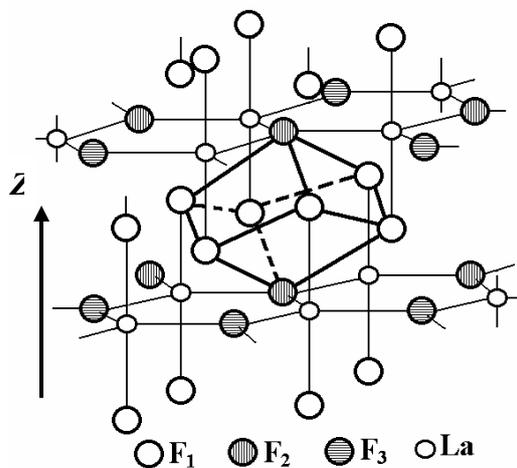
Ион кристаллининг электр ўтказувчанлиги термофаоллаштириш жараёни ҳисобланади ва Аррениус тенгламасига бўй сунади:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

бу ерда E_a – заряд ташувчиларнинг фаоллашиш энергияси, σ_0 параметр эса танланган модел ўтказувчанлиги билан аниқланади.

Шунингдек тадқиқот объекти сифатида олинган, LnF_3 нодир ер элементи трифторидларининг ўзига хос тузилишлари кўриб чиқилган. Ҳозирги вақтда, LnF_3 кристаллари LaF_3 (тисонит тузилиши) тузилишига эга, битта изотузилмали қаторга тегишли, уларнинг тузилиши эса элементар катакда олти формулалар бирлигига эга пр. гр. $R\bar{3}c1$ тригонал сингония билан мос келади. Шунинг учун реал тузилиш, $P6_3 msc$ идеаллашган гексагонал тузилишга нисбатан баъзи “кичик” четлашишга эга.

1-расмда икки қўшни анион-катион (асосий) текисликка эга, LnF_3 идеаллашган тузилишнинг (юқорида тавсифланган фтор ионларининг “кичик” четлашишларисиз) парчаси кўрсатилган. Икки қўшни анион-катион текисликлар орасида баъзи ромбоэдрик бўшлиқ ажратиш мумкинлиги яхши кўриниб турибди.



Ромбоэдрик кўпёк – тугунлараро бўшлиқ

1-Расм. Тугунлар орасига эга LnF_3 идеаллашган панжарасининг парчаси.

1-расмда келтирилган F_2 ионларидан тузилган “шапкача” лар орасидаги кўпёк ўзини тугунлараро ромбоэдрик каби тутуди. Бундай тугунлараро ромбоэдрик фтор ионларини ташишда фаол қатнашиши мумкинлиги кўрсатилди.

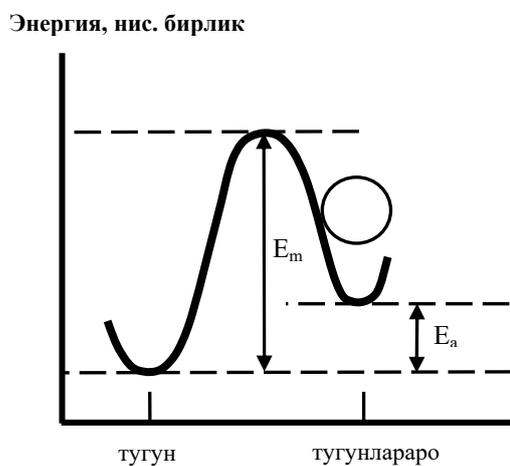
“Ҳисоблаш усулларининг умумий хусусиятлари” деб номланган иккинчи бобда квант-кимёвий усулнинг қисқача тавсифи ва уларнинг ҳар хил турдаги моддаларнинг квант-киёвий хоссаларини тадқиқ қилишдаги роли келтирилган. Бу усулларнинг ўзига хос хусусиятлари, афзалликлари ва камчиликлари тавсифланган ва улардан бирининг

фойдасига, айнан PM7 ярим эмперик усулининг фойдасига қилинган танлов асослаб берилган. Шунингдек кейинги ҳисоблашларни ўтказиш учун танланган MORAS 2016 дастурлар тўпламининг афзаллиги қисқача баён қилинган.

“**LnF₃ (Ln=La, Ce, Pr) суперион триторидларида ички ҳаракатнинг энергетик параметрларини моделлаштириш ва ҳисоблаш**” деб номланган учинчи боб модел ҳисоблашлар ўтказишнинг тавсифига ва улар натижаларининг таҳлилига бағишланган. ДЭ фазада LaF₃ панжарасидаги фтор ионларини тугунлардан тугунлар орасига ўтишини моделлаштириш жараёни батафсил тавсифланган ва бу ионлар енгиб ўтадиган потенциал рельефининг профили қурилган. Ўзига хос энергетик катталиклар E_a ва E_m ҳисобланди ва уларнинг ион ўтказувчанлик жараёнидаги иштироки кўрсатилди. Фтор ионларининг сакраш модели доирасида, баъзи r йўналишларда ион ўтказувчанлик учун ҳаракатчан ионлар сони n_a ва уларнинг сакрашлар сони v_m ларнинг кўпайтмаси кўринишида ёзиш мумкин

$$\sigma_r \sim n_a v_m \sim \exp(-E_a/kT)\exp(-E_m/kT). \quad (3)$$

Бу ерда E_a – тугун бўш жойи – тугунлараро ион нуқсонининг ҳосил бўлиши билан боғланган, тартибсиз панжаралардаги фаоллашиш жараёнининг энергияси, E_m – миграция жараёнининг фаоллашиш энергияси (r йўнашида ионларнинг иссиқлик ҳаракатини чекловчи потенциал тўсиқнинг ўртача баландлиги) (2-расм).

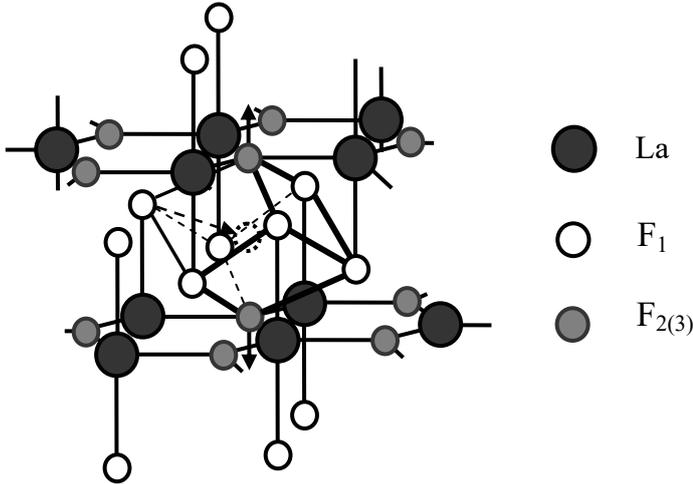


2-Расм. Фтор ионини тугундан тугунлар орасига кўчиришда потенциал (энергетик) рельеф профили схемаси.

Потенциал рельеф профилини ясашда ва E_a ва E_m катталикларнинг қийматларини топиш учун қуйидаги алгоритм қўлланилган – бошланғич босқичда яримэмпирик метод PM7 ёрдамида ўрганилаётган LaF₃ (бу ёки бошқа) панжарасида боғланиш потенциал энергияси ҳисобланди. Кейинчалик кетма-кет саккиз қадам билан ҳаракатланувчи фтор иони (F₁, F₂ ёки F₃) берилган панжара позициясига кўчирилди. Панжара потенциал энергияси ҳар бир қадам учун ҳисобланди; бунда кристалл панжара **Бройдена — Флетчера —**

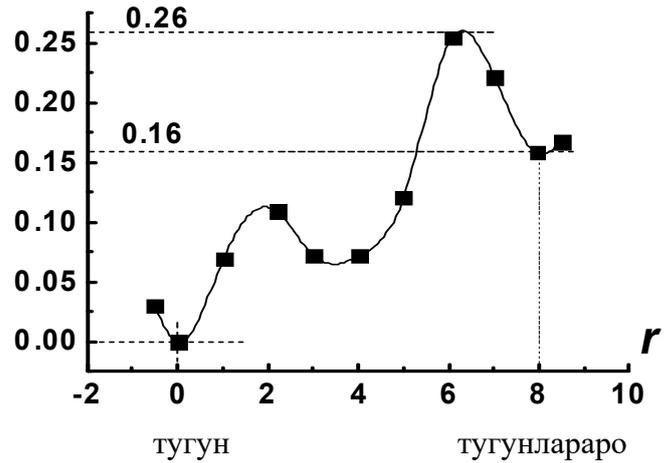
Гольдфарба — Шанно (BFGS) методи ёрдамида оптималлаштирилди. Шундай қилиб, системаларнинг диэлектрик ҳолати учун энг яқин тугунлар орасида турли хил типдаги фтор ионларини кўчириш билан боғлиқ потенциал рельеф профили ясалди.

Ички ҳаракатнинг ўзига хос хусусиятини моделлаштириш нуктаи назаридан активация энергияси панжара ичидаги F_2 ва F_3 фтор ионлариникидан бир қанча кичик бўлган F_1 ионлари катта қизиқиш уйғотди. Шундай қилиб, фтор ионининг ушбу тури анион кичик панжара тартибсизлик жараёнларида энг кўп иштирок этади деб қабул қилинади, ва у тез-тез амалга оширадиган сакрашлар – машҳур Френкел нуқсони каби ушбу тугундаги ҳолатидан тугунлар орасидаги ҳолатига ўтади(3- ва 4-расмлар).



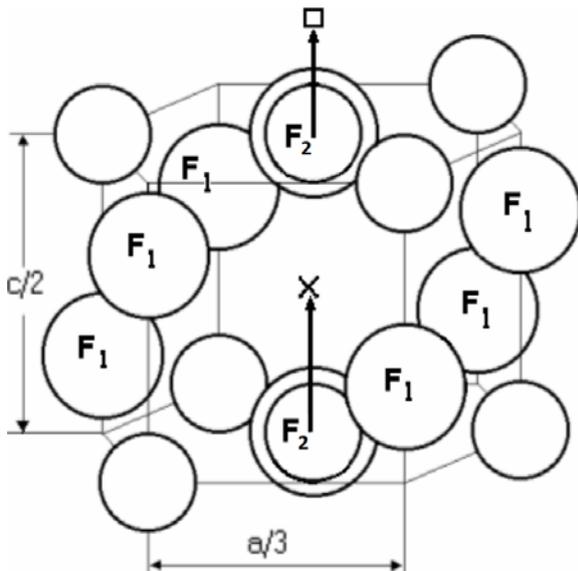
3 - Расм. LaF_3 панжарасида Френкел нуқсонининг ҳосил бўлиш схемаси

Энергия, эВ



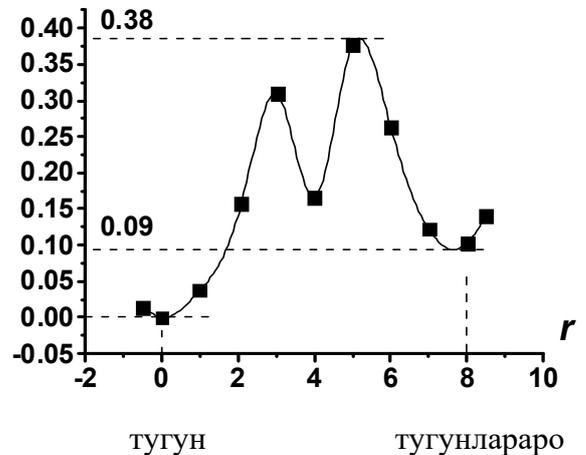
4-расм. ДЭ фазада F_1 иони энг яқин тугунлар ораси бўйлаб кўчирилганда LaF_3 панжараси учун ҳисобланган потенциал рельеф профили.

F_2 и F_3 панжара ости ионлари F_1 кичик панжара ионига нисбатан анча консерватив ҳисобланади.



5-расм. F_2 иони иштирокида Френкел дефектининг ҳосил бўлиш жараёнининг схематик тасвири.

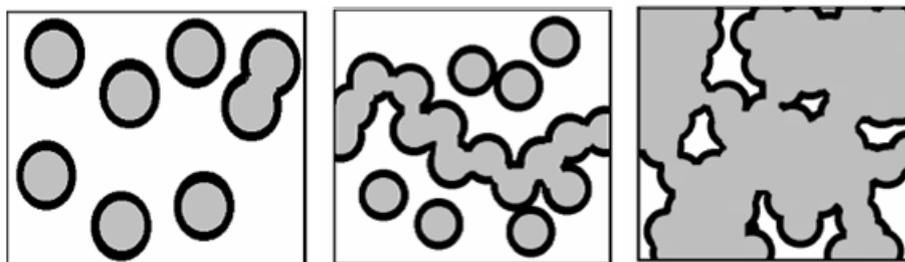
Энергия, эВ



6-расм. ДЭ фазада F_2 ионини тугунлар орасида кўчиришда LaF_3 кристалл панжарада потенциал рельеф контури.

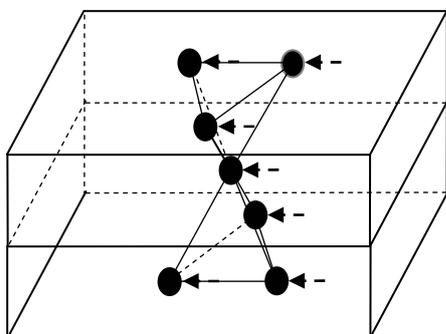
Шунинг учун у анча юқори ҳароратларда тартибланмаган ҳолатга ўтади. F_2 ионини тугунлар орасида кўчириш жараёни 5-расмда схематик равишда кўрсатилган, мос равишда потенциал рельеф профили эса 6-расмда келтирилган.

Шубҳасиз, тартибсизлик ҳолати бутун панжара бўйлаб бир вақтнинг ўзида ҳосил бўлмайди. Аксинча, панжарада қандайдир кластерла ҳақида гапириш мумкин-тартибсизликнинг бирламчи ўчоғи атрофида ҳарорат ортиши билан панжаранинг тартибсизлик ҳолати ҳам ортади (7-расм).



7-расм. LaF_3 кристалл ҳажмида суперионли фазанинг кетма-кет ҳосил бўлиш схемаси. Ёрқин соҳа – диэлектрик фаза; кулранг соҳа – максимал тартибсиз анион кичик панжарага эга бўлган суперионли фаза; қора соҳа – чегаравий фазалар орасидаги соҳа.

Ушбу фарзани текширишнинг бир қисми сифатида турли хил конфигурацияларда (ҳар бирида 7 та нуқсон) кластерларнинг ҳосил бўлиш энергияси ҳисоб-китоб қилинди, шунингдек 7 та бир-бири билан боғланмаган нуқсонларнинг ҳосил бўлиш энергиялари ҳисоб-китоб қилинди. Натижада мумкин бўлган нуқсонлар (8-расм) конфигурацияларидан бири бошқа конфигурацияларга нисбатан нафақат энергетик жиҳатдан афзалроқ ҳисобланади, балки шу жиҳатдан боғланмаган нуқсонлар (ушбу ҳолатда панжара энергиясининг ўсиши 20% га кам) ортади.

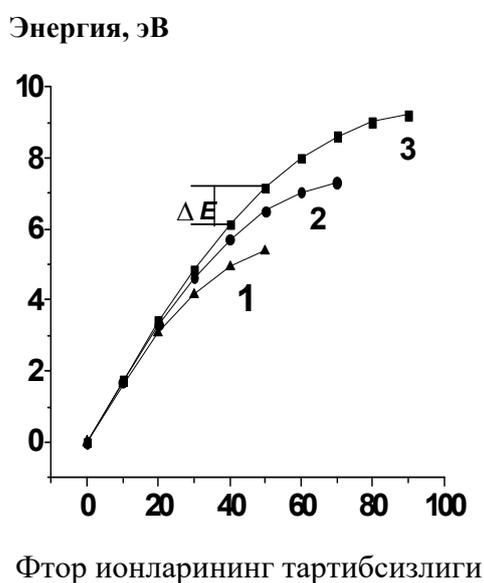


8-расм. Дефектларнинг энергетик энг афзал конфигурациялари

Бу муҳим хулоса чиқаришга имкон беради: ушбу турдаги кристалларда ВП фазалари ташкил топиши кичик квазисферик нуқсонли соҳалар билан бошланади. Шундай қилиб, СИ фаза намунада қуйидагича ҳосил бўлар экан, яъни дастлаб ҳарорат ошиши билан катталашувчи сферасимон нуқсонли соҳалар ташкил топади ва бир неча вақтдан сўнг бирлашишни бошлайди ва намунанинг бутун ҳажми бўйлаб юқори ўтказувчанлик ҳолатини тарғиб қилади.

Кристаллнинг тартибсизлик жараёнини

Ўрганиш доирасида фтор ионларининг умумий сонининг $\sim 70\%$ ни ташкил этувчи панжара ости F_1 ионида анион кичик панжараси иссиқликдан тартибсизланиш жараёнини моделлаштириш амалга оширилди. Чизиқли ўлчамлари $2.1 \times 2.0 \times 2.2$ нм (720 та ион), $2.9 \times 2.0 \times 2.2$ нм (960 та ион) ва $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ нм (1200 та ион) бўлган бир қатор LaF_3 нанопанжаралари учун F_1 ионлари тугунлари ораси яқинида кўчиришлар сонини кетма-кет оширган ҳолда квант-кимёвий ҳисоб-китоблар амалга оширилди. Анион кичик панжараси иссиқликдан тартибсиз-ланиш жараёнларини моделлаш-тиришда ион тугунларида кўчиришлар сони ҳар бир қадамда F_1 ионлари тартибсизлиги ўн марта оширилади. Бунда фторнинг барча ўнта ионлари ХҲ текислигида сурилган ҳолда тугунлар орасида кўчирилади. 9-расмда ΔE панжаравий боғланиш энергияси қийматларининг белгилан-ган нанопанжараларга боғланиши келтирилган (1, 2 ва 3 эгри чизиқлар мос равишда 720, 960 ва 1200 та ионли панжараларга тўғри келади.)

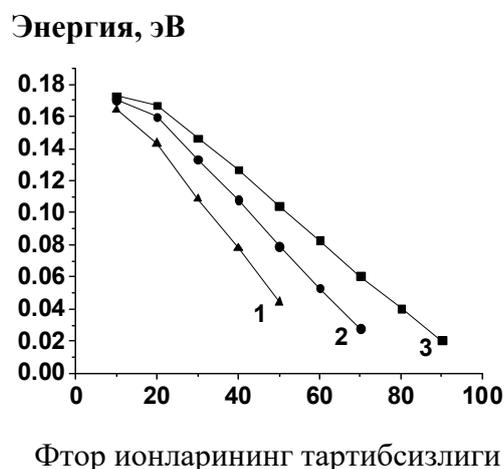


9-расм. LaF_3 кристалл панжараси энергиясининг унинг тартибга солилма-ганлигига қараб ўзгариши

ошишининг ҳисобланган қийматларини тартибсизлиги даражасига боғлиқ равишда нуқсонларнинг ҳосил бўлиш солиштирма энергиясини топиш мумкин (10-расм). Кўриниб турибдики, битта F_1 ионининг тартибсизланиш E_a энергияси қиймати барча нанопанжара-ларда тартибсизланган F_1 ионлари сони ортиши билан ДЭ фаза(бунда тартибсиз F_1 ионларининг улуши минимал бўлганда ва уларнинг сони нано-панжарада ўнтадан ошмайди)да $\sim 0.16-0.17$ эВ дан СИ ҳолатда $0.02-0.04$ эВ гача аста-секин

Кўриниб турибдики, учта эгри чизиқнинг ҳар бир кейинги босқичида нанопанжараларнинг энергияси доимий равишда кичикроқ қийматга кўтарилади ва кристалл панжара энергиясининг ортиши нуқсонларнинг ўзаро таъсирини аниқ тарзда баён қилувчи ноқизиқли характерга эга.

Шуниси муҳимки - ΔE таҳлил қилиш орқали панжара



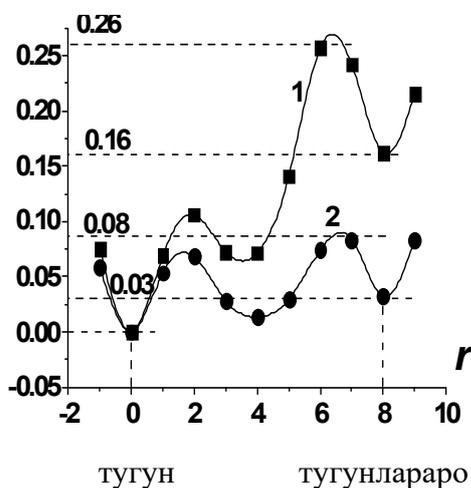
10-расм. Панжара тартибсизлиги ортишига қараб Френкел нуқсони ҳосил бўлиш солиштирма энергиясининг ўзгариши.

камайиб боради, бу ҳолда фторнинг тартибсизланган ион-лар сони 10 тани ташкил этади.

Кластерда(фақат унинг сиртида жойлашган тугунлар ораси ва кластер марказидаги битта тугун орасидан ташқари) барча тугунлар орасида юқори ўтказувчан LaF_3 фазада потенциал рельефни тавсифлаш учун энг серҳаракат F_1 ионлари банд бўлади.

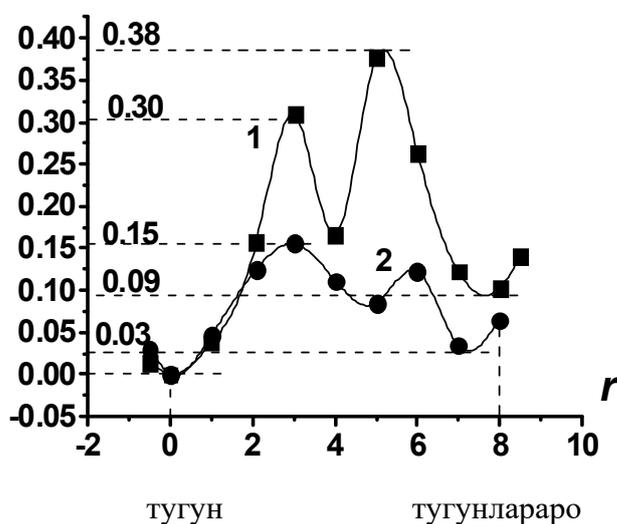
Панжаранинг ионлар конфигурациясидан бири СИ ҳолати($T \geq T_c$)га мувофиқ берилган, бунда унинг қисман “эриши” содир бўлади. Кейинчалик юқорида тавсифланган фтор ионларининг учта ҳаракат тури учун кристалл панжара потенциал рельефи ясалди. 11-расмда 1200 та иондан ташкил топган нанокластерда юқорида тавсифланган F_1 фтор ионлари (3- ва 4-расмлар) ҳаракати учун E_m потенциал тўсиқи ва E_a энергиясининг ҳисобланган натижалари келтирилган, аммо бу СИ фазада ҳисобланган. r параметри, шунингдек, ионнинг тугундан тугунлар орасидаги марказга кўчиш йўналишига мос келади. Яхшироқ тушуниш ва таққослаш учун расмда нафақат СИ фазаси (2-эгри чизик), балки ДЭ фазаси (1-эгри чизик) учун ҳам потенциал рельеф профили келтирилган. 12-расмда F_2 ёки F_3 фтор ионлари ҳаракати учун E_m потенциал тўсиқ ва E_a энергиясининг ҳисоблаш натижалари келтирилган.

Энергия, эВ



11-расм. LaF_3 кристалл панжарасининг энг яқин тугунлар орасида F_1 ионини кўчириш жараёни-да ДЭ(1) ва СИ(2) фазалардаги потенциал рельеф профили

Энергия, эВ

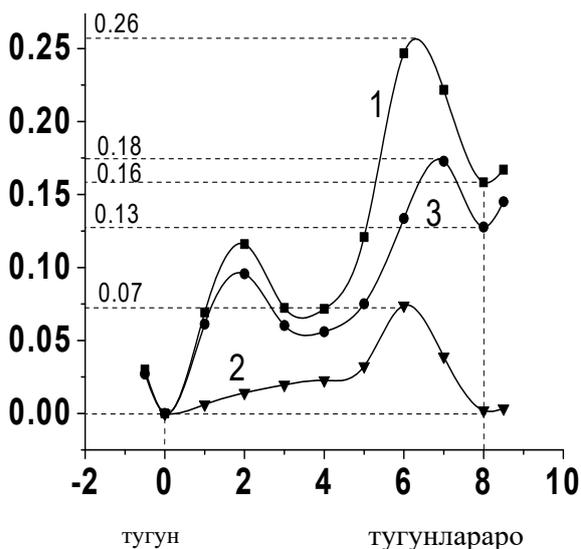


12-расм. LaF_3 кристалл панжарасининг тугунлар орасида F_2 ионининг кўчиб ўтиши жараёнида ДЭ(1) ва СИ(2) фазалардаги потенциал рельеф профили

Тўртинчи боб «LnF₃ (Ln=La, Ce, Pr) ноёб ер элементи трифторидларида суперион фазалари ҳосил бўлиши жараёнларининг ўзига хос хусусиятлари» амалий контекстда СИ фазасининг шаклланишини ўрганишга бағишланган.

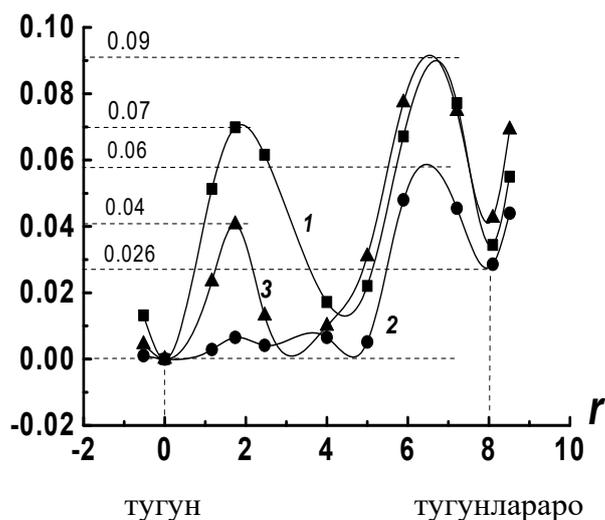
Аввало, ионни кўчириш энергетик параметрларига сиртнинг таъсири, хусусан ДЭ фазадаги (13-расм) каби СИ фазада(14-расм) ҳам кристалл сирти бўйича фтор ионлари миграциясида бундай параметрларнинг сезиларли пасайиши кўрсатилган.

Энергия, эВ



13-расм. LaF₃ нанокристаллида ДЭ фазада намунанинг ҳар хил текислиги бўйлаб F₁ фтор ионларининг ҳаракати потенциал рельеф профили.

Энергия, эВ

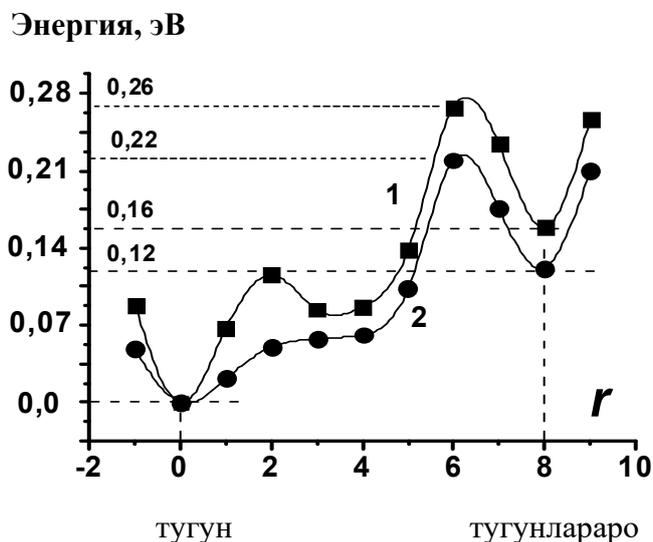


14-расм. LaF₃ нанокристаллида СИ фазада F₁ фтор ионларининг нанонамунанинг ҳар хил текислиги бўйлаб ҳаракати потенциал рельеф профили

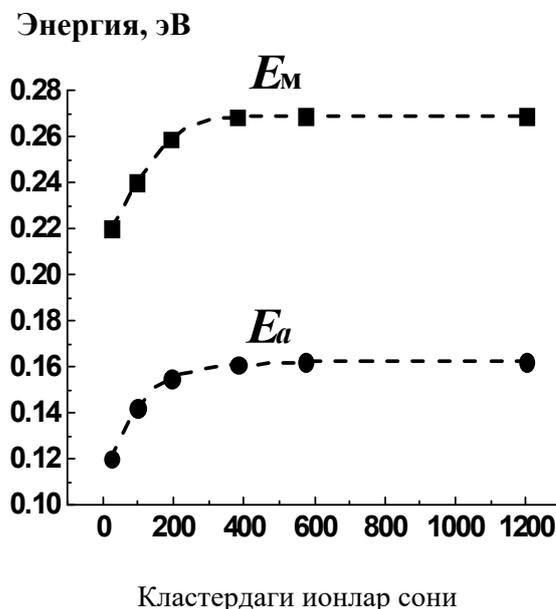
Ушбу натижа қуйидаги тахминнинг фойдасига далолат беради: ҳарорат ортиши билан LaF₃ панжара тартибсизлиги жараёни дастлаб нанокластер юзасида фаоллашади деб кутиш керак. Ўтказилган квант-кимёвий ҳисоблашлар ДЭ фазадаги каби СИ фазада ҳам F₁ ионлари нанокластер юзаси бўйлаб ҳаракати фтор ионларини унинг марказий қисмига кўчиришдагига нисбатан бир неча тартибга самарали кечади деб хулоса қилиш мумкин.

Электр қурилмаларининг ишлашини оптималлаштириш концепцияси доирасидаги яна бир қизиқ ва истиқболли омил бу уларнинг ишлайдиган элементларини бир неча нанометргача максимал даражада кичиклаштириш ҳисобланади. Турли ўлчамдаги (24 тадан 1200 та ионгача) кристалл кластерлари ичида бирламчи Френкел нуқсони ҳосил бўлиши моделлаштирилди. Олинган натижалар 15- ва 16-расмларда келтирилган. 15-расмда максимал (1200 та ион, 1-эгри чизик) ва минимал (24 та ион, 2-эгри чизик) кластерлар учун потенциал рельефлар келтирилган. 16-расмда

характерли энергетик параметрларнинг кластер ўлчамига боғлиқлиги келтирилган. Кўриниб турибдики, ионлар сони 550-600 та атрофида бўлганда кластерлар ўзини ҳажмли материал (ҳеч бўлмаганда, доимий энергетик параметрларни шакллантириш нуқтаи назаридан) сифатида олиб боради.



15-расм. 1200 ион (1) ва 24 ионларни (2) ўз ичига олган кластерларда F_1 фтор ионлари ҳаракати пайтида ДЭ фазасида LaF_3 кристаллининг потенциал рельефи профиллари.

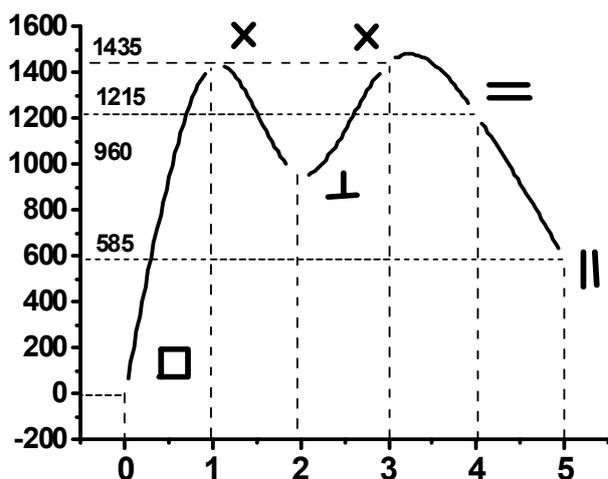


16-расм. E_a ва E_m қийматларининг LaF_3 нанокластер ўлчамлари боғлиқлиги.

Энергетик параметрларнинг сезиларли ўзгариши ($\approx 15-25\%$), кластер ўлчами кичиклашиши билан корреляцияланиши ўлчамли эффект деб аталувчи жараён билан боғлиқ. Ўлчам эффекти асосан намунанинг кичик ўлчамида панжара энергиясининг шаклланишда унинг юзаси билан боғлиқ бўлган ҳадлари катта ролни ўйнаши билан аниқланади.

Шунингдек, диссертация иши доирасида наноўлчамли LaF_3 кристалли амалий жиҳатдан яна бир фойдали хусусиятига эга, яъни микроскопик жиҳатдан кичик сегнетоэлектрик ҳисобланади. Ушбу диссертация ишда фторнинг 1200 та ионидан ташкил топган ҳар хил структурали конфигурацияларида ўлчами $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ нм бўлган LaF_3 суперион кристаллида панжаравий энергиянинг квант-кимёвий ҳисоблашлар натижалари келтирилган (17-расм) ва фтор ионининг энергетик ноафзал конфигурациялари, қачонки уларнинг “эришида” барча турдаги F_1 , F_2 ва F_3 фтор ионлари иштирок этганда тартибсиз нанопанжараларнинг ихтиёрий (тасодифий) ҳосил бўлишига мос келиши кўрсатилган.

Энергия, эВ



Кристалл панжаранинг
конфигурацияси

17-расм. 50 та гексамолекуляр ячейкадан иборат LaF_3 (1200та ион) кластерида панжара энергияси: □ - идеал панжара, × - тугунлар орасига тасодифий тарзда F_1 , F_2 и F_3 ионлари билан тўлдирилган панжара, || - тугунлар орасига F_2 и F_3 ионлари билан тўлдирилган панжара, = - тугунлар орасига F_1 ионлари билан тўлдирилган панжара, ⊥ - тугунлар орасига икки турда: тугунлар орасининг ярми F_2 ва F_3 ионлари билан қолган қисми эса F_1 ионлари билан тўлдирилган панжара.

беради.

Баён қилинган эффект техник қўлланилиши жиҳатдан ишчи модуларнинг конфигурациясини аниқлайди ва алоҳида конструктив элементларнинг умумий характеристикаларини белгилайди, масалан электр энергиясининг иккиламчи манбалари учун – юқори сифимли батарейкалар, юқори ток зичлигига эга аккумуляторлар ва бошқалар. Демак, доимий *a* (ёки *b*) панжара бўйлаб ўстирилган ва зич боғланган ҳолда тўпланган, кейинчалик эркин анион фторга эга муайян ионалмашувчи муҳитга тўпланувчи “бир ўлчамли” LaF_3 нанокристаллитлари хона ҳароратида ҳам юқори зичликдаги электр токини ўтказишга қодир бўлади.

ХУЛОСА

Диссертация ишида, структуранинг таркибий хусусиятларини таҳлил қилиш орқали олинган ва фтор ионларини ячейка ичкарасида кўчишининг

Шунингдек, анион вакансия каби кўпгина дипол-нуқсонлардан ташкил топган “бир томонлама” тартибсизланган нанопанжаралари - параллел дипол моментига эга бўлган фторнинг тугун ораси ионли, тасодифий шаклланган тартибсиз структурага эга нанопанжарага нисбатан анча энергетик афзал эканлиги аниқланган. “Бир томонлама йўналган” тартибсиз LaF_3 нанопанжарасида кўплаб параллел дипол-нуқсонлари сабабли хона ҳароратида электр майдони ҳосил бўлиши фарз қилинди. Ушбу жиҳат микроскопик кичик LaF_3 нанокристаллитларини, масалан замонавий қаттиқ жисмли нанотехнологияларда истиқболли функционал материалларга олиб келишга имкон

энергетик тавсифини аниқловчи характеристик параметрларини квант кимёвий яримэмпериқ усуллари ёрдамида олинган аналитик ҳисоблари, СИ LnF_3 трифторидларида юқори ўтказувчан фазалари шаклланишининг динамик параметрларининг тадқиқот натижалари келтирилган.

Диссертация ишида квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасида олинган маълумотлар, уларни батафсил таҳлил қилиш ва кейинги назарий асослар қуйидаги хулосаларни чиқаришга имкон беради:

1. РМ7 яримэмпериқ усул ёрдамида СИ ва ДЭ фазаларда LaF_3 кристалл панжарасида анион кичик панжараси тартибсизлик энергияси E_a ва алоҳида фтор ионларининг ҳаракат (кўчиш) активация энергияси E_m нинг қийматлари аниқланди. Олинган энергия қийматлари ёруғликнинг сочилиши бўйича тажрибалардан олинган маълумотларга (хатолик 10-15% дан ошмаган) мос келади.
2. ДЭ ва СИ фазаларда F_1 ва F_2 , F_3 фтор ионларининг тугун позициясидан тугунлараро кўчиш йўли бўйича LaF_3 кристаллининг потенциал рельеф профили аниқланди. F_1 ионларини кўчиришда ушбу рельефнинг максимумлари (E_m) ва минимумлари (хусусан, E_a нинг қиймати) мос равишда ДЭ фазада 0.37 ва 0.16 эВ ва СИ ҳолатда 0.15 и 0.04 эВ эканлиги кўрсатилган.
3. Квант-кимёвий ҳисоб-китоблар кристалла LaF_3 намунасининг ўлчамлари ва ионлар сонининг энергетик параметрлар - фтор ионларининг тартибсизлик энергияси ва кўчиш энергиясининг қийматларига таъсири аниқланди. 650-700 та ва ундан кўп бўлган ионлардан ташкил топган LaF_3 нанокристаллида айнан ҳажмли (макро) кристаллидагидек тартибсизлик энергияси ва ҳаракат активацияси энергияси қийматларига эга бўлади. Ҳолбуки, LaF_3 нанокристаллида заррачалар сони 600 ва ундан кам бўлганда энергетик параметрлари сезиларли кичик қийматлар(20-25% га)да характерланади. Бу – ўлчамли эффект деб номланувчи ҳодиса натижасидир.
4. LaF_3 кристалл намунаси сиртининг тартибсизлик энергияси E_a ва ДЭ ва СИ фазаларда фтор ионларининг ҳаракат(кўчиш) активация энергияси E_m қийматларига таъсирининг қонуниятлари олинган ва тавсифланган. LaF_3 нанокристалл панжарасида ДЭ (0.18 ва 0.11 эВ) ва СИ (0.06 ва 0.04 эВ) фазаларда LaF_3 намунаси сиртида фтор ионининг тугундан тугунлар орасига кўчириш ҳолати учун потенциал рельеф профили ясалган. Ҳисоблашлардан намуна сиртида ионларнинг ўтказувчанлиги унинг ички ҳажмидаги ўтказувчанлигига нисбатан бир неча тартибга ошиб кетганлиги кўрсатилган. Анион кичик панжараси тартибсизлиги ва юқори ўтказувчанлик ҳолатининг шаклланиши бир вақтнинг ўзида кристалл намунасининг бутун ҳажми бўйлаб эмас, дастлаб унинг сиртида ҳосил бўлиши фараз қилинди.

5. Диффузион фаза ўтишларига эга суперион кристаллари учун кристалл панжаранинг тўлиқ энергияси ҳақидаги маълумотлар асосида фтор ионларини кўчириш йўли бўйлаб E_m ва E_a характеристик параметрлардан иборат кристалл панжаранинг ички ячейка потенциал рельефининг батафсил профилини олишга имкон берувчи универсал ҳисоблаш алгоритми ишлаб чиқилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И
ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

НУЖДОВ ГЕОРГИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО ДВИЖЕНИЯ В
ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ СУПЕРИОННЫХ
ТРИФТОРИДОВ**

01.04.03 – Теплофизика и молекулярная физика

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

ТАШКЕНТ – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.3.PHD/FM104

Диссертация выполнена в Институте Ионно – плазменных и лазерных технологий АН РУз.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.@iplt.uz и Информационно-образовательном портале “ZiyeNet” по адресу www.ziynet.uz.

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

Официальные оппоненты: Оксенгендлер Борис Леонидович
доктор физико-математических наук, профессор

Маматкулов Шавкат Исроилович
кандидат физико-математических наук

Ведущая организация: Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «10» 12 2020 г. в 14⁰⁰ часов в конференц зале на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 при Институте Ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125 Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (+99871) 262-31-63, факс (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № 6), по адресу: 100125, г.Ташкент, ул.Дурмон йули, 33. Тел.: (+99871) 262-31-69.

Автореферат диссертации разослан «04» 12 2020 года
(протокол рассылки 6 от 04.12 2020 г.).



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

 **И.Р. Ядгаров**
Учёный секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник

 **Б.Е. Умирзаков**
Председатель научного семинара при Научном совете по присуждению ученых степеней, д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Проявляемый в последние десятилетия 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. Ионная проводимость типичных СИ проводников близка к значениям, характерным для концентрированных растворов сильных электролитов.

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. Вместе с тем следует отметить, что класс СИ материалов с анионным типом проводимости исследован наименее полно (по сравнению с катионопроводящими СИ материалами). В частности, относительно слабо исследован ряд анионопроводящих СИ проводников, в которых переход из диэлектрической (ДЭ) фазы в СИ состояние размыт в некотором интервале температур, достаточно далеких от температуры плавления материала. По этой причине в большом классе ионных материалов с размытыми фазовыми переходами (ФП) не получили однозначного решения вопросы, связанные с детальным описанием явления “плавления” кристаллической решетки СИ кристаллов LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$).

В последнее время в Республике Узбекистан усилилось внимание к изучению методов синтеза и оптических свойств СИ проводников, а также ведутся исследовательские и инновационные работы по актуальным вопросам применения, направленные на увеличение эффективности проводимости и химической стойкости. Направления этих фундаментальных исследований и разработок, имеющих большое значение для развития науки нашей страны и их практического применения, отражены в Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 годы¹.

Данное диссертационное исследование соответствует задачам, обозначенным в постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП–

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 07 февраля 2017 г.

2772 “О мерах по дальнейшему совершенствованию управления, ускоренному развитию и диверсификации электротехнической промышленности на 2017–2021 гг. ” от 13 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 и ПП-3855 “О дополнительных мерах по повышению эффективности коммерциализации результатов научной и научно-технической деятельности ” от 14 июля 2018 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с основными приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан, а тема диссертационной работы тесно связана с Государственными научно–техническими программами фундаментальных и прикладных исследований соответственно на 2013-2017 и 2017-2020 гг. Основные результаты диссертационной работы получены в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан: ПФИ-2 – “Физика, астрономия, энергетика и машиностроение”.

Степень изученности проблемы. На начало 21 столетия ведущими учеными мира проводятся экспериментальные и теоретические исследования по получению и изучению СИ материалов с относительно высокой проводимостью в области комнатных температур. В работах авторов Rhandour A., Mohamed Omari, Иванов-Шиц А. Tien C., Чарная Е., Алиев Э. достаточно детально с привлечением широкого арсенала физических методов изучены электро– и теплофизические свойства этих соединений. Особенности энергетика ионного движения в решетке LnF_3 широко исследовались авторами А. Kruk, Муриным И., Jean Senegas, Приваловым А. Adams S. методами ЯМР–спектроскопии и валентных связей, авторами Charnaya E., Плотников П. –акусто–оптическими методами, авторами I. Gotlib, I. Murin – методом молекулярной динамики.

В большинстве указанных случаев полученные экспериментальные данные лишь косвенно описывают кинетические и динамические характеристики движения ионов, раскрывая тот или иной физический параметр достаточно опосредованным образом (как, например, данные электрофизических экспериментов в работах Алиева А., Хабибуллаева П., Акрамова А., Холманова И.). По этим причинам детальная энергетическая картина “плавления” анионной подрешетки кристаллов LnF_3 остается в значительной степени не установленной, а описание энергетических параметров формирования “квазижидкого” состояния дано в самых общих чертах (работы авторов Сорокина Н., Гуревича Ю.).

К настоящему времени 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 (Харкац Ю, Гуревич Ю) 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 динамической картины энергетических параметров, формирующих в решетке твердого тела “квазижидкое” состояние при температурах, значительно меньших температуры плавления материала.

В настоящее время в научной литературе по СИ проводникам “плавление” решетки твердого электролита объясняется коллективными взаимодействиями в массиве разупорядоченных ионов и их вакансий, называемыми кооперативными явлениями. В своих работах авторы Гуревич Ю., Иванов-Шиц А. Тien С. показывают, что межчастичные взаимодействия в разупорядоченной решетке обуславливают значительное понижение внутрикристаллических потенциальных барьеров, определяя тем самым интенсивное внутреннее движение. Вместе с тем, известные на настоящее время публикации по СИ проводникам (работы авторов Холманова И, Shermann A. Matar S,) не содержат сведений, описывающих энергетическую сторону механизма таких многочастичных взаимодействий. Иными словами, энергетическая картина коллективных межчастичных взаимодействий в анионной подрешетке и процесса формирования “квазижидкого” состояния полностью не раскрыта, и различными исследователями трактуется по-разному.

В связи с этим является актуальным построение модели для описания динамических параметров, связанных с локальной структурой СИ проводника, что позволит существенно дополнить имеющееся на данный момент представление о природе СИ механизмов ионного переноса.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ организации, где выполнялась работа. Исследования, рассматриваемые в диссертационной работе, тесно связаны с соответствующими Программами Института ИПиЛТ АН РУз и проводились в рамках Государственной программы фундаментальных научных исследований, а именно: ОТ-Ф2-56 “Внутреннее движение и волновая форма теплопереноса в суперионных трифторидах редких земель LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$)” (2017-2020 гг.)

Цель диссертационного исследования заключается в кванто-химических расчетах энергетических параметров внутреннего движения и численного описания (моделирования) процесса формирования “квазижидкого” суперионного состояния в редкоземельных трифторидах LnF_3 с размытыми фазовыми переходами.

Цель диссертационной работы достигается решением следующих основных задач исследования:

- построение адекватной модели разупорядочивающейся решетки ионного кристалла LaF_3 , находящегося в ДЭ и СИ фазах.

- описание профиля потенциального рельефа кристаллической решетки, соответствующего различного типа перемещениям ионов фтора из узельных позиций в межузельные для ДЭ и СИ состояний.

- аналитическое представление влияния размерных и поверхностных эффектов на величину энергетических параметров, определяющих внутриузельные перемещения ионов фтора в нанорешетке кристаллита LaF_3 .

Объект исследования. Объектами исследования являются кристаллы легких трифторидов редких земель с общей формулой LnF_3 ($\text{Ln} - \text{La}$, Ce и Pr), обладающие достаточно высокой удельной ионной проводимостью ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ См/см) уже при комнатных температурах, в области 280–320 К. Важным фактом при выборе элементов общей формулы $\text{Ln} - \text{La}$, Ce и Pr является сильное сходство физических свойств представителей этого типа кристаллов, что позволяет с высокой степенью точности экстраполировать результаты исследований одного вида кристаллов на другие виды.

Предметом исследования являются

- энергетическая картина аномально интенсивного внутреннего движения в решетке СИ кристаллов LnF_3 и аналитическое представление результатов квантово-химических расчетов энергетических параметров процесса формирования СИ фазы в кристаллической решетке;

- особенности процесса формирования интенсивного внутреннего движения и квантово-химические расчеты его энергетических параметров в СИ кристаллах LnF_3 с размытыми фазовыми переходами.

Методы исследования. При проведении исследовательских работ по теме диссертации использовались следующие теоретические методы: статистическая физика равновесных и неравновесных систем, итерационные методы численной оптимизации, термодинамика открытых систем с различным числом частиц и с различными соотношениями порядка и беспорядка в решетке твердого тела, а так же современные полуэмпирические квантово-физические методы PM6 и PM7, ориентированные на проведение расчетов в макрокристаллах.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

- впервые при помощи полуэмпирического метода (PM7) изучена кристаллическая структура СИ кристалла LaF_3 размером $3,5 \times 2,0 \times 2,2$ нм, состоящая из 1200 ионов, для исследования структуры и свойств кристаллов и представлена модель СИ состояния (разупорядочения) кристалла LaF_3 ;

- впервые при помощи полуэмпирического метода PM7 с использованием пакета программ MORAC-16 определены значения энергии E_a разупорядочения анионной подрешетки и энергии E_m активации движения (миграции) отдельных ионов фтора различного типа (ионы F_1 и F_2 , F_3) в решетке кристалла LaF_3 в ДЭ и СИ фазах (полученные значения энергии

хорошо соотносятся с экспериментальными данными, полученными из экспериментов по рассеянию света);

впервые в рамках микроскопической (атомарной) модели определен профиль потенциального рельефа кристалла LaF_3 в ДЭ и СИ фазах вдоль пути перемещения ионов фтора F_1 и F_2 , F_3 из узельных позиций в междоузлии;

впервые получены закономерности влияния различных типов поверхности кристаллического образца LaF_3 на значение энергии E_a разупорядочения и энергии E_m активации движения ионов фтора в ДЭ и СИ фазах и построен детальный профиль потенциального рельефа в решетке нанокристалла LaF_3 в ДЭ (0.18 и 0.11 эВ) и СИ (0.06 и 0.04 эВ) фазах для случая перемещения ионов фтора из узла в междоузлие на поверхности образца LaF_3 ;

впервые квантово-механическими расчетами установлено влияние размеров образца кристалла LaF_3 (числа ионов) на энергии разупорядочения и энергии миграции ионов фтора и показано, что нанокластер LaF_3 , содержащий от ≈ 650 и более ионов имеет те же величины энергии разупорядочения и энергии активации движения, что и объемный (макро) кристалл;

впервые при помощи кванто-физических расчетов установлено, что “однонаправленно” разупорядоченные нанорешетки, содержащие множество дефектов–диполей типа анионная вакансия–межузельный ион фтора с параллельными дипольными моментами, энергетически заметно (в 1.5-2 раза) выгоднее нанорешеток со случайным образом разупорядоченной структурой.

Практическая значимость исследования заключается в следующем:

при помощи полуэмпирического метода РМ7 определены значения энергии E_a разупорядочения анионной подрешетки и энергии E_m активации движения (миграции) отдельных ионов фтора в решетке кристалла LaF_3 в диэлектрической и суперионной фазах - важных параметров при расчетах структуры этих материалов;

установлено влияние размеров образца кристалла LaF_3 и числа ионов в нем на величину энергетических параметров – энергии разупорядочения и энергии миграции ионов фтора и показано, что нанокластер кристалла LaF_3 , содержащий 650-700 и более ионов имеет те же величины энергии разупорядочения и энергии активации движения, что и объемный (макро) кристалл;

получены закономерности влияния поверхности кристаллического образца LaF_3 на значение энергии E_a разупорядочения и энергии E_m активации движения (миграции) ионов фтора в непроводящей ДЭ и высокопроводящей СИ фазах;

для суперионных кристаллов с размытым фазовым переходом разработан универсальный вычислительный алгоритм, позволяющий на основе данных о полной энергии кристаллической решетки получать

детальный профиль потенциального рельефа кристаллических решеток, содержащий характеристические параметры E_m и E_a вдоль пути перемещения ионов.

Описанный в диссертационной работе эффект аномально высокой ионной проводимости на поверхности кристаллического образца LaF_3 может быть применен для увеличения КПД в приборах и портативных устройствах микроионики и электроники.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением при изучении и моделировании процесса формирования суперионного состояния в кристаллической решетке LnF_3 общепринятых научных подходов, известных физических положений и теоретических методов, апробированных и используемых в физике конденсированного состояния. Результаты исследований опубликованы в ряде зарубежных статей.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная (фундаментальная) значимость диссертационной работы определяется следующим. Предложен новый алгоритм для вычисления энергетических параметров перемещения высокоподвижных ионов в подрешетке LnF_3 , применимый ко всему ряду СИ кристаллов с размытыми ФП. Показано влияние размерных и поверхностных эффектов на величины этих параметров. Разработана квантово-химическая модель процесса разупорядочения решетки СИ кристалла LaF_3 . Практическая же значимость определяется тем, что полученные в работе результаты открывают новые критерии выбора расчетных энергетических параметров при разработке структуры решеток новых функциональных материалов с высокой ионной проводимостью, а так же могут быть использованы при расчетах функциональных узлов новых приборов на базе СИ проводников и для повышения эффективности уже существующих приборов.

Внедрение результатов исследования.

На основе результатов исследования динамических параметров внутреннего движения в области фазовых переходов суперионных трифторидов:

полученные научные результаты вычисления влияния размеров образца кристалла на величину энергетических параметров, а так же влияния поверхностных эффектов на ионную проводимость использованы при проведении исследований по созданию антиотражающих покрытий для солнечных элементов в рамках проекта № А14-Ф024 “Разработка технологии получения нанокпозиционных материалов на Большой Солнечной печи для создания оптических покрытий с заданными свойствами” (справка 2/1255-1399 Академии наук Республики Узбекистан от 6 июля 2020 года). Использование научных результатов позволило увеличить степень просветления на 4,7 % для пластиковой и на 2,2 % для стеклянной подложек, а также увеличить КПД солнечных элементов в композиционных просветляющих покрытиях на базе композиционных материалов;

полученные научные результаты модельного подхода для вычисления влияния размеров образца кристалла на величину энергетических параметров, а так же влияния поверхностных эффектов на величину энергетических параметров миграции ионов редкоземельных элементов, были использованы для установления этих параметров в твердотельных матрицах Gd_2O_3 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 в рамках проекта 3.1485.2017/4.6 «Дефектная структура, возбужденные состояния и конверсия излучения УФ-ИК диапазона в разупорядоченных оксидах РЗЭ с пониженной размерностью» (справка 33.05-32/28 Уральского федерального университета от 19 марта 2020 года). Использование результатов диссертационной работы, в частности, нового модельного подхода к описанию формирования суперионного состояния, позволило установить оптимальные режимы синтеза низкоразмерных систем на основе оксидов редкоземельных элементов.

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

Опубликованность результатов. По тематике диссертационной работы опубликованы 25 научных работ; из них 1 монография, 6 публикаций в местных журналах и 6 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов.

Личное участие автора заключалось в проведении квантово-химических расчетов энергетических параметров аномально высокого внутреннего движения в СИ кристаллах LnF_3 , а также в обработке и интерпретации полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка опубликованной литературы. Диссертация содержит 120 страницы машинописного текста и включает 30 рисунков, 2 таблицы и список цитируемой литературы из 120 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 «Основные принципы ионного переноса 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. Кратко изложена суть термодинамического подхода и описана роль энергетических параметров внутреннего движения в твердом теле – в частности, энергии E_a активации разупорядочения решетки и величины потенциальных барьеров E_m , ограничивающих движение частиц. Показано, что в общем случае электропроводность σ таких кристаллов описывается соотношением

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

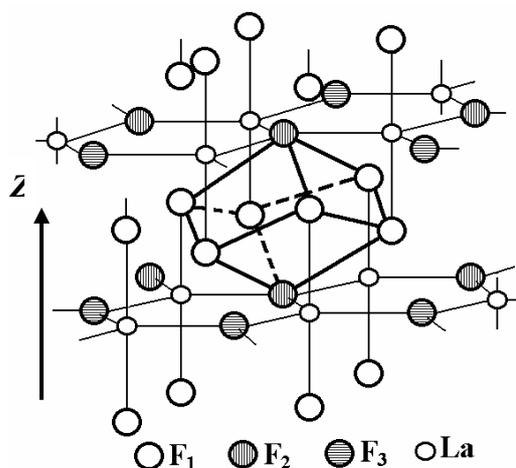
и определяется концентрацией n , зарядом q и подвижностью μ частиц – переносчиков заряда.

Электропроводность в ионных кристаллах является термоактивационным процессом и подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации переноса заряда, а вид параметра σ_0 определяется выбранной моделью проводимости.

Рассматриваются также структурные особенности редкоземельных трифторидов LnF_3 , взятых в качестве объекта исследования. 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 от идеализированной гексагональной структуры $P6_3/mc$.



Ромбоэдрический многогранник –
междузельная полость

Рис. 1. Фрагмент идеализированной решетки LaF_3 с междузлем

На рис. 1 показан фрагмент идеализированной структуры LaF_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.

Приведенный на рис. 1. многогранник между “шапочками” из ионов F_2 представляет собой ромбоэдрическое междузлие. Показано, что подобные

междоузлия могут активно участвовать в переносе ионов фтора.

Во второй главе «Общая характеристика методов расчета» приводится краткое описание квантово-химических методов и их роли в исследовании физико-химических свойств веществ различного типа. Описаны особенности, преимущества и недостатки этих методов и обоснован выбор в пользу одного из них, а именно – полуэмпирического метода PM7. Так же кратко изложены преимущества программного пакета MORAC 2016, выбранного для проведения дальнейших расчетов.

Третья глава «Моделирование и расчеты энергетических параметров внутреннего движения в суперионных трифторидах LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$)» посвящена описанию проведения модельных расчетов и анализу их результатов. Детально описан процесс моделирования переноса ионов фтора из узельных положений в междоузельные в решетке LaF_3 в ДЭ фазе и построен профиль потенциального рельефа, который эти ионы преодолевают. Вычислены характерные энергетические величины E_a и E_m и показана их роль в процессе ионной проводимости. В рамках модели прыжкового движения ионов фтора для ионной проводимости в некотором направлении r можно записать в виде произведения числа n_a подвижных ионов и частоты ν_m их прыжков

$$\sigma_r \sim n_a \nu_m \sim \exp(-E_a/kT) \exp(-E_m/kT). \quad (3)$$

Здесь E_a – энергия активации процесса разупорядочения решетки, связанная с образованием дефектов узельная вакансия–междоузельный ион, E_m – энергия активации процесса миграции (средняя высота потенциальных барьеров, ограничивающих тепловое движение ионов в направлении r) (рис.2).

Энергия, отн. ед

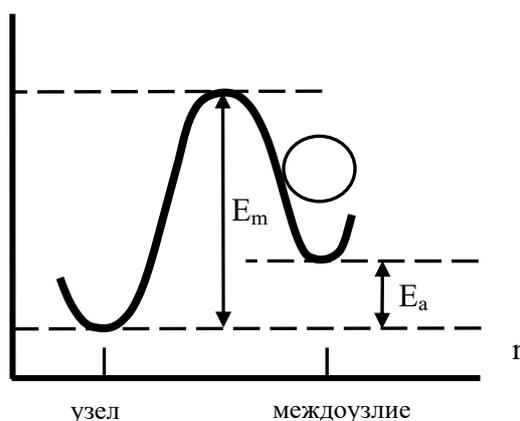


Рис.2. Схема профиля потенциального (энергетического) рельефа при перемещении иона фтора из узла в междоузлие.

Для построения профиля потенциального рельефа и нахождения значений величин E_a и E_m был использован следующий алгоритм - на начальном этапе при помощи полуэмпирического метода PM7 рассчитывалась потенциальная энергия связей в изучаемой (той или иной) решетке LaF_3 . Затем последовательными восемью шагами подвижный ион фтора (F_1, F_2 или F_3) перемещался в заданную решеточную позицию. Потенциальная энергия решетки рассчитывалась для каждого шага; при этом происходила

оптимизация кристаллической решетки при помощи метода **Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно (BFGS)**. Таким образом, был построен профиль потенциального рельефа, связанный с перемещением различных типов ионов фтора в ближайшее междоузлие для диэлектрического состояния системы.

Наибольший интерес в плане моделирования особенностей внутреннего движения представляют ионы фтора в подрешетке F_1 , энергия активации движения которых, несколько меньше, чем для ионов F_2 и F_3 . Таким образом этот тип ионов фтора принимает наибольшее участие в процессе разупорядочения анионной подрешетки, а наиболее часто осуществляемый им прыжок — это переход из узельного положения в междоузлие, известный, как дефект Френкеля (рис. 3 и 4).

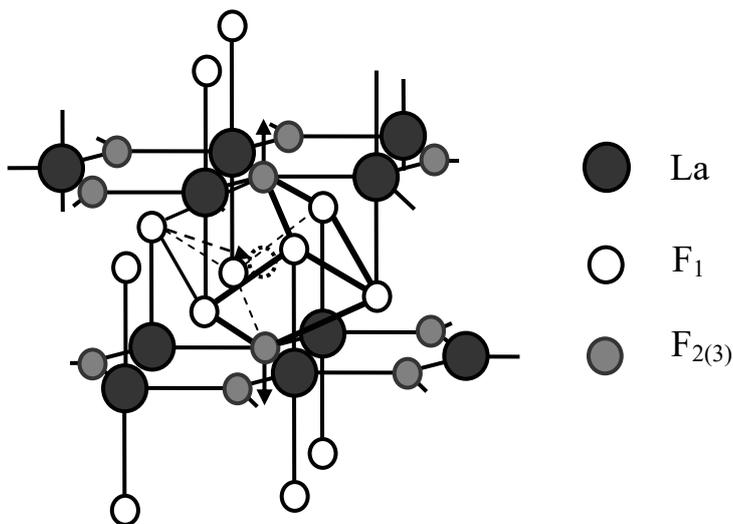


Рис. 3. Схема образования дефекта Френкеля в решетке LaF_3

Энергия, эВ

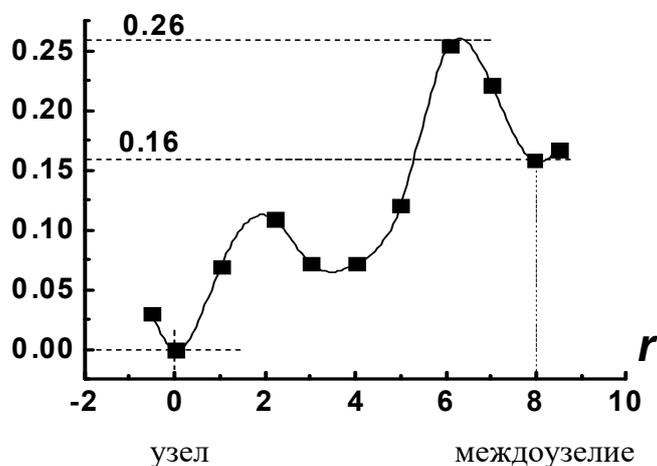


Рис. 4. Рассчитанный профиль потенциального рельефа для решетки LaF_3 в ДЭ фазе вдоль которого ион F_1 перемещается в ближайшее междоузлие

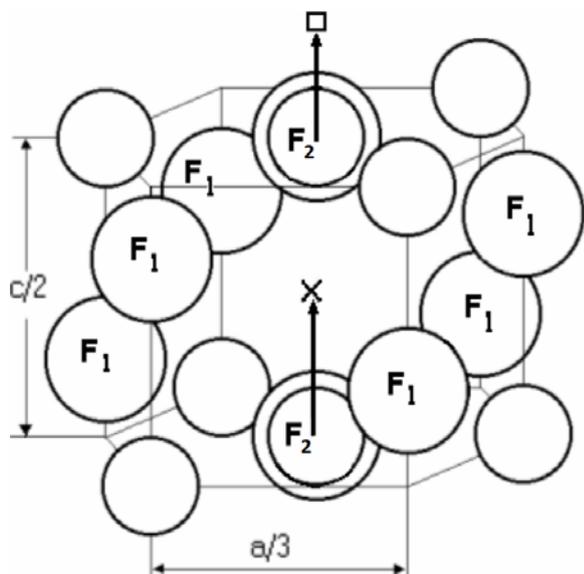


Рис. 5 Схематическое изображение процесса образования дефекта Френкеля с участием иона F_2 .

Подрешетка ионов F_2 и F_3 является более консервативной по отношению к подрешетке F_1 . Поэтому она разупорядочивается при более высоких температурах. Процесс перемещения иона F_2 в междоузлие схематично показан на рис.5, а соответствующий профиль потенциального рельефа — на рис. 6.

Энергия, эВ

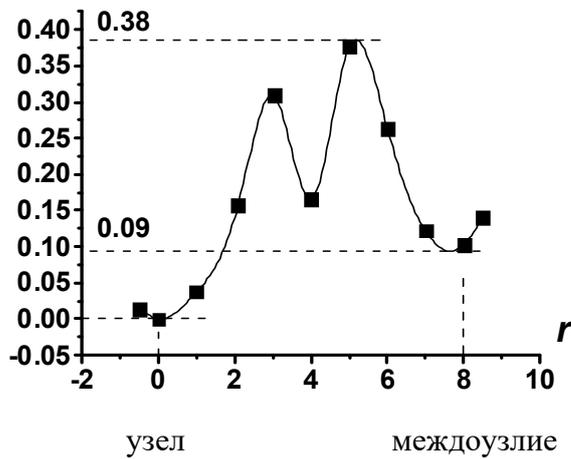


Рис. 6. Профиль потенциального рельефа в кристаллической решетке LaF_3 в ДЭ фазе при перемещении иона F_2 в междуузлие.

Очевидно, что разупорядоченное состояние не возникает во всей решетке одновременно. Скорее можно говорить о неких кластерах в решетке — первичных очагах разупорядочения, вокруг которых с ростом температуры начинает расти разупорядоченное состояние решетки (рис.7).

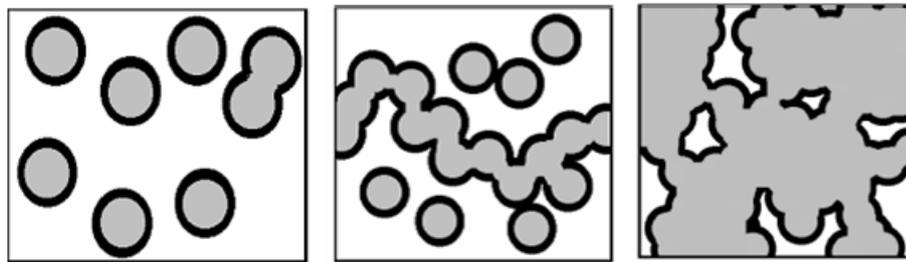


Рис.7. Схема последовательного образования суперинионной фазы в объеме кристаллов LnF_3 . Светлая область — диэлектрическая фаза; серая область - суперинионная фаза с максимально разупорядоченной анионной подрешеткой; черная область — граничная межфазная область.

В рамках проверки этого предположения были проведены расчеты энергии образования кластеров различных конфигураций (по 7 дефектов в каждой) а так же сделано вычисление энергии образования 7 несвязанных друг с другом дефектов. В результате оказалось, что одна из возможных конфигураций дефектов (рис. 8) является не только энергетически более выгодной, чем другие конфигурации, но и превосходит в этом отношении и несвязанные дефекты (прирост энергии решетки в таком случае меньше на 20%).

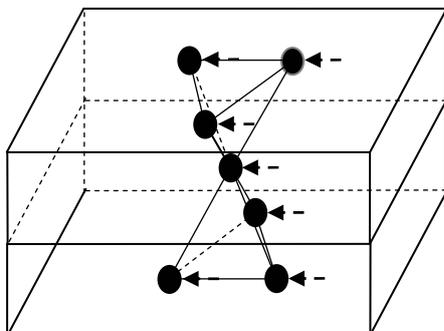


Рис. 8. Наиболее энергетически выгодная конфигурация дефектов

Это позволяет сделать **важный вывод**: в данном типе кристаллов формирование ВП фазы начинается с малых квазисферических дефектных областей. Следовательно, формирование СИ фазы в образце происходит таким образом, что в начале образуется сферически подобные дефектные области, которые с ростом температуры увеличиваются и с некоторого момента начинают

сливаться, распространяя высокопроводящее состояние на весь объем образца.

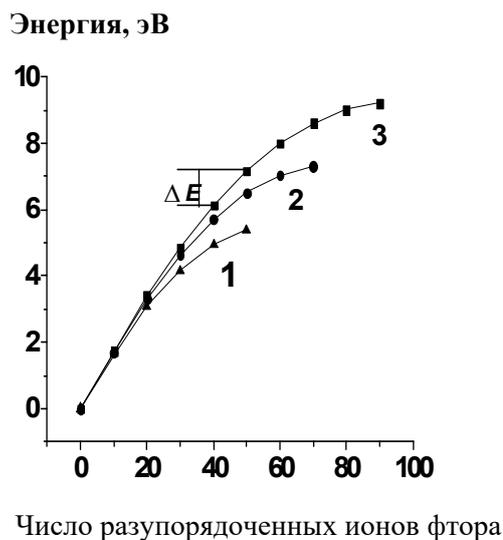


Рис. 9. Изменение энергии решетки кристалла LaF_3 по мере ее разупорядочения

в ближайшие междоузлия ионов F_1 . При моделировании процесса теплового разупорядочения анионной подрешетки число перемещенных в междоузлия ионов с каждым последующим шагом увеличивалось на десять разупорядоченных ионов F_1 . При этом все десять ионов фтора перемещались в междоузлия, смещаясь в плоскости XU . На рис. 9 приведены зависимости изменения величины ΔE решеточной энергии связей указанных нанорешеток (кривые 1, 2 и 3 соответствуют решеткам с 720, 960 и 1200 ионами).

Хорошо видно, что каждый следующий шаг внутри любой из трех кривых увеличивает энергию нанорешеток на все меньшую величину и рост энергии кристаллической решетки носит нелинейный характер, что самым

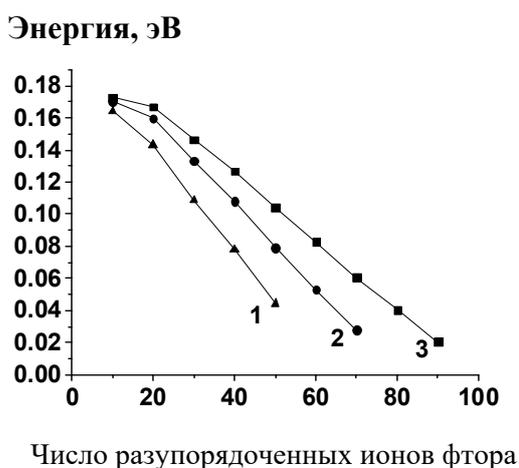


Рис. 10. Изменение удельной энергии образования дефекта Френкеля по мере роста разупорядочения решетки

очевидным образом говорит о взаимодействии дефектов. Что еще важнее – анализируя вычисленные величины возрастания ΔE , можно найти удельную энергию образования дефектов в зависимости от меры разупорядоченности решетки (рис. 10). Хорошо видно, что энергия E_a разупорядочения одного иона F_1 с увеличением числа разупорядоченных ионов F_1 постепенно уменьшается во всех нанорешетках от значений ~ 0.16 – 0.17 эВ в ДЭ фазе (когда доля разупорядоченных ионов F_1 минимальна и их число в

нанорешетке не превышает десяти) до значений 0.02–0.04 eV в СИ состоянии, когда число разупорядоченных ионов фтора составляет десятки.

Для описания потенциального рельефа в высокопроводящей фазе LaF_3 все междуузлия в кластере (кроме междуузлий, находящихся на его поверхности, и одного междуузлия в центре кластера) были заняты наиболее подвижными ионами F_1 .

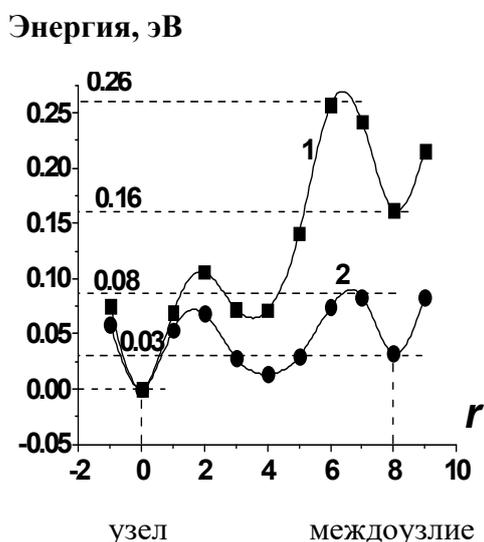


Рис. 11. Профиль потенциального рельефа кристаллической решетки LaF_3 в ДЭ (1) и СИ (2) фазах в процессе перемещения иона F_1 в ближайшее междуузлие

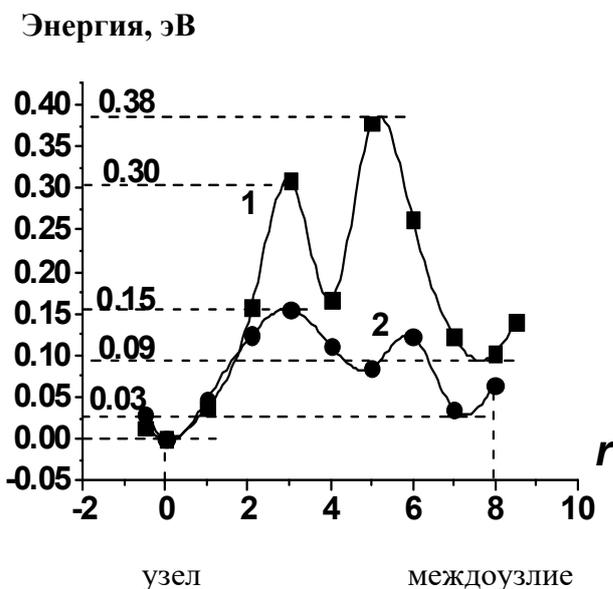


Рис. 12. Профиль потенциального рельефа кристаллической решетки LaF_3 в ДЭ (1) и СИ (2) фазах в процессе миграции иона F_2 в междуузлие

Так была задана одна из конфигураций ионов решетки, соответствующих СИ состоянию ($T \geq T_c$), при котором имеет место ее частичное “плавление”. Затем был построен потенциальный рельеф кристаллической решетки для трех типов движения ионов фтора, описанных выше. На рис. 11 приведены результаты расчетов потенциального барьера E_m и энергии E_a для уже описанного выше движения иона фтора F_1 в нанокластере из 1200 ионов (рис 3 и 4), но теперь в СИ фазе. Параметр r так же соответствует направлению перемещения иона из узла в центр междуузлия. Для лучшего понимания и сравнения на рисунке представлены

профиль потенциального рельефа не только для СИ фазы (кривая 2), но и профиль ДЭ фазы (кривая 1). На рис. 12. результаты расчетов потенциального барьера E_m и энергии E_a для движения иона фтора F_2 или F_3 .

Четвертая глава
«Особенности процесса формирования суперионной фазы в редкоземельных трифторидах LnF_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$)» посвящена изучению формирования СИ фазы в прикладном контексте.

В первую очередь показано влияние поверхности на энергетические параметры ионного переноса, а именно —

существенное уменьшение таких параметров при миграции иона фтора по поверхности кристалла как в ДЭ (рис. 13), так и в СИ фазах (Рис.14).

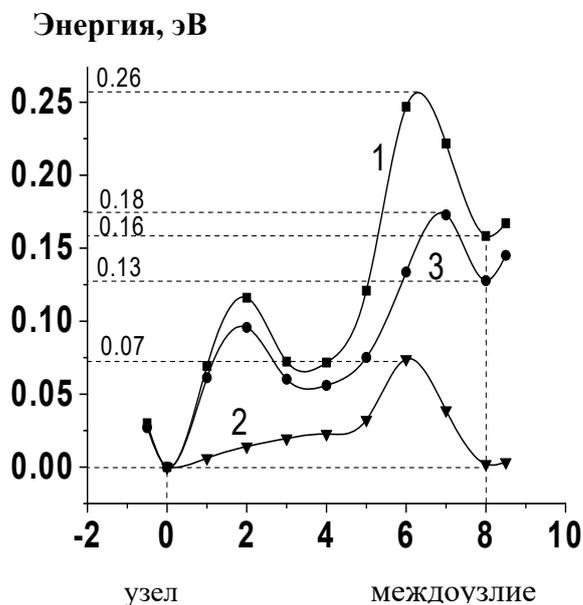


Рис. 13. Профили потенциального рельефа в нанокристалле LaF_3 в ДЭ фазе при движении ионов фтора F_1 по различным плоскостям образца.

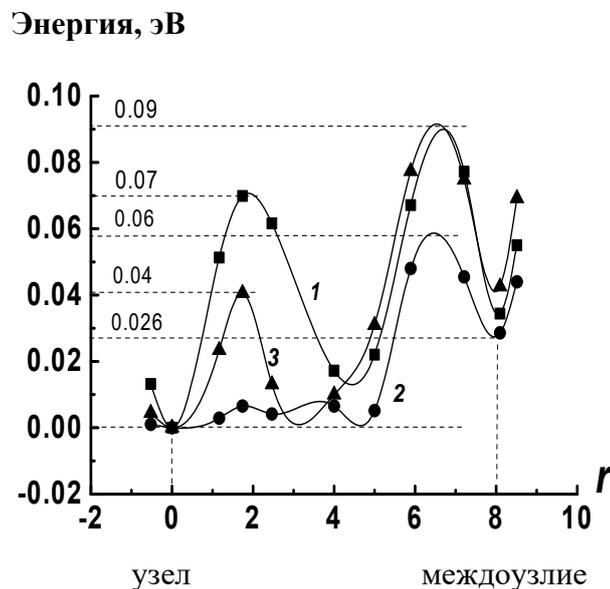


Рис. 14. Профили потенциального рельефа кристалла LaF_3 в СИ фазе при движении ионов фтора F_1 по различным плоскостям нанобразца.

Такой результат свидетельствует в пользу предположения следующего характера: следует ожидать, что с ростом температуры процесс разупорядочения решетки LaF_3 вначале активизируется на поверхности нанокластера. Проведенные квантово-химические расчеты позволяют заключить, что как в ДЭ, так и в СИ фазе движение ионов F_1 по поверхности нанокластера происходит на несколько порядков эффективнее, чем перемещение ионов фтора в его центральных частях.

Другим не менее интересным и перспективным фактором в рамках концепции оптимизации работы электротехнических приборов является максимально возможная миниатюризация их рабочих элементов, вплоть до нескольких нанометров. Было проведено моделирование образования единичного дефекта Френкеля внутри кластеров кристалла разного размера (от 24 до 1200 ионов). Полученные результаты отображены на рис. 15 и рис. 16. На рис. 15 приведены потенциальные рельефы максимального (1200 иона, кривая 1) и минимального (24 иона, кривая 2) кластеров. На рис. 16 приведена зависимость характерных энергетических параметров от размеров кластера. Хорошо видно, что кластеры с числом ионов более 550–600 ионов уже несут в себе качества объемного материала (по крайней мере, в плане формирования постоянных энергетических параметров).

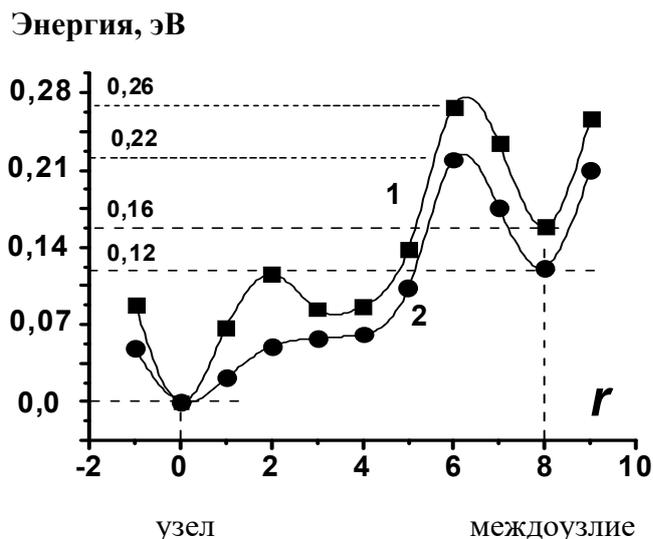


Рис. 15. Профили потенциального рельефа кристалла LaF_3 в ДЭ фазе при движении ионов фтора F_1 в кластерах, содержащих 1200 ионов (1) и 24 иона (2).

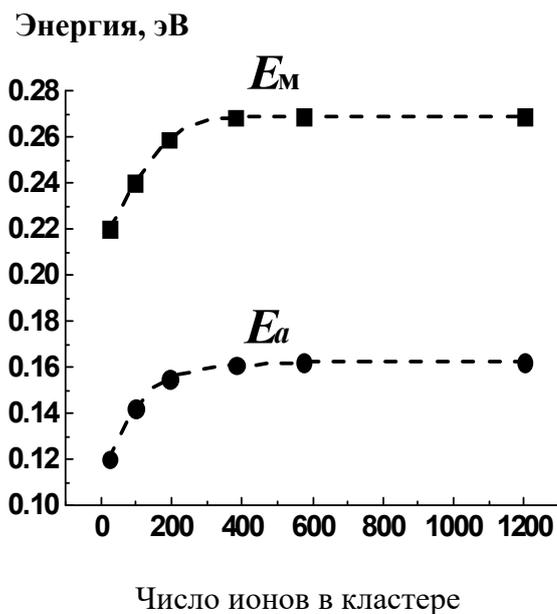


Рис. 16. Зависимость величин E_a и E_m от размеров нанокластера LaF_3

Заметное изменение энергетических параметров ($\approx 15\text{--}25\%$), коррелирующее с уменьшением размеров кластеров, связывают с так называемым размерным эффектом. Размерный эффект в основном определяется тем обстоятельством, что при малых размерах образца в формировании энергии решетки все большую роль играют члены, связанные с его поверхностью.

Так же в рамках диссертационной работы было показано, что наноразмерный кристалл LaF_3 обладает еще одним полезным в прикладном аспекте свойством, а именно – является микроскопически малым сегнетоэлектриком. В работе приведены результаты квантово-химического расчета решеточной энергии в суперионном кристалле LaF_3 размером $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ nm, содержащим 1200 ионов с различными структурными конфигурациями ионов фтора (рис. 17) и показано, что наиболее энергетически не выгодные конфигурации ионов фтора соответствуют произвольным (случайным) образом разупорядоченным нанорешеткам, когда в их “плавлении” участвуют ионы фтора всех типов – F_1 , F_2 и F_3 .

Установлено также, что “однонаправленно” разупорядоченные нанорешетки, содержащие множество дефектов–диполей типа анионная вакансия–межузельный ион фтора с параллельными дипольными моментами, энергетически заметно выгоднее нанорешеток со случайным образом разупорядоченной структурой. Высказано предположение, что в “однонаправленно” разупорядоченных нанорешетках LaF_3 уже при комнатных температурах формируется электрическое поле, обусловленное множеством параллельных дефектов–диполей. Это обстоятельство позволяет отнести микроскопически малые нанокристаллиты LaF_3 к перспективным

функцио-нальным материалам, например, в современных твердотельных нанотех-нологиях.

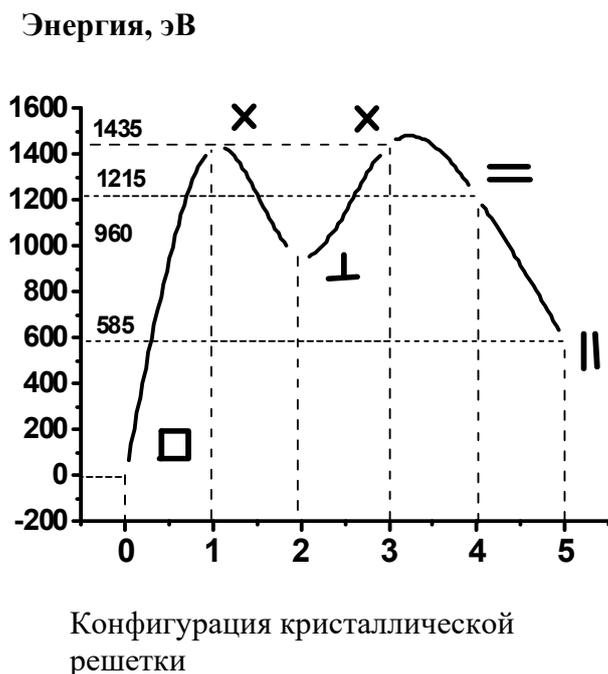


Рис. 17. Энергия решетки в кластере из 50 гексамолекулярных ячеек LaF_3 (1200 ионов): \square – идеальная решетка, \times – решетка, в которой междуузлия случайным образом заполнены ионами F_1 , F_2 и F_3 , \parallel – решетка, в которой междуузлия заселены ионами F_2 и F_3 , $=$ – решетка, в которой междуузлия заполнены ионами F_1 , \perp – решетка с двумя типами заполнения междуузлий: в одной ее половине междуузлия заняты ионами F_2 и F_3 , а в другой – ионами F_1 .

В плане технических приложений описанный эффект интересен тем, что определяет конфигурацию рабочих модулей и задает общие характеристики отдельных конструктивных элементов, например, для вторичных источников электрической энергии – батарей большой емкости, аккумуляторов с высокими плотностями тока и др. Так, “одномерные” нанокристаллиты LaF_3 , выращенные вдоль постоянной решетки a (или b) и собранные в плотный жгут, будучи погруженными в определенную ионообменную среду со свободными анионами фтора, будут способны уже при комнатных температурах переносить электрические токи высокой плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе приведены результаты исследования динамических параметров формирования высокопроводящей фазы в СИ трифторидах LnF_3 , полученные посредством анализа особенностей структуры их решеток и аналитических расчетов при помощи полуэмпирических методов квантовой химии характеристических параметров, определяющих энергетическую картину внутриячеечного перемещения ионов фтора.

Полученные посредством квантово-химических расчетов в диссертационной работе данные, их детальный анализ и последующие теоретические выкладки позволяют сделать следующие заключения:

- 1) При помощи полуэмпирического метода РМ7 определены значения энергии E_a разупорядочения анионной подрешетки и энергии E_m активации движения (миграции) отдельных ионов фтора в решетке кристалла LaF_3 в ДЭ и СИ фазах. Полученные значения энергии хорошо соотносятся с данными (погрешность не более 10-15%), полученными из экспериментов по рассеянию света.
- 2) Определен профиль потенциального рельефа кристалла LaF_3 в ДЭ и СИ фазах вдоль пути перемещения ионов фтора F_1 и F_2, F_3 из узельных позиций в междоузлия. Показано, что максимумы (E_m) и минимумы (в частности, значение E_a) такого рельефа для перемещения ионов F_1 соответственно составляют 0.37 и 0.16 эВ в ДЭ фазе и 0.15 и 0.04 эВ в СИ состоянии.
- 3) Квантово-химическими расчетами установлено влияние размеров образца кристалла LaF_3 и числа ионов в нем на величину энергетических параметров – энергии разупорядочения и энергии миграции ионов фтора. Показано, что нанокластер кристалла LaF_3 , содержащий 650-700 и более ионов имеет те же величины энергии разупорядочения и энергии активации движения, что и объемный (макро) кристалл. Тогда как нанокристалл LaF_3 с числом частиц 600 и менее характеризуется заметно меньшими (на 20-25%) значениями энергетических параметров. Это – следствие так называемого размерного эффекта.
- 4) Получены и описаны закономерности влияния поверхности кристаллического образца LaF_3 на значение энергии E_a разупорядочения и энергии E_m активации движения (миграции) ионов фтора в ДЭ и СИ фазах. Построен детальный профиль потенциального рельефа в решетке нанокристалла LaF_3 в ДЭ (0.18 и 0.11 эВ) и СИ (0.06 и 0.04 эВ) фазах для случая перемещения ионов фтора из узла в междоузлие на поверхности образца LaF_3 . Расчетами показано, что проводимость ионов на поверхности превосходит проводимость внутри объема образца на несколько порядков. Высказано предположение о разупорядочения анионной подрешетки и формировании высокопроводящего состояния вначале на поверхности кристаллического образца, а не во всем объеме одновременно.
- 5) Для суперионных кристаллов с размытым фазовым переходом разработан универсальный вычислительный алгоритм, позволяющий на основе данных о полной энергии кристаллической решетки получать детальный профиль внутриячеечного потенциального рельефа кристаллических решеток, содержащий характеристические параметры E_m и E_a вдоль пути перемещения ионов фтора.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER
TECHNOLOGIES**

INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LAZER TECHNOLOGIES

NUZHDOV GEORGIY SERGEEVICH

**DYNAMIC PARAMETERS OF INTERNAL MOTION IN THE REGION
OF PHASE TRANSITIONS OF SUPERIONIC TRIFLUORIDES**

01.04.03 – Thermophysics and molecular physics

**ABSTRACT OF DISSERTATION OF THE DOCTOR OF
PHILOSOPHY (PhD) ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

TASHKENT – 2020

The subject of PhD dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan under number B2017.3.PbD/FM104.

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» (<http://www.ziynet.uz>).

Scientific supervisor: **Mirzaev Sirojiddin Zaynievich**
doctor of physical and mathematical sciences, professor

Official opponents: **Oksengendler Boris Leonidovich**
DSc in physics and mathematics, professor
Mamatkulov Shavkat Isroilovich
PhD in physics and mathematics

Leading organization: **Samarkand State University**

The defense will take place on « 10 » 12 2020 at 14⁰⁰ at the meeting of the Scientific Council number DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent city, 33, Durmon yuli str., Phone: (99871) 262-42-54, e-mail: info@iplt.uz).

The doctoral dissertation is can be looked through in the Information-resource centre of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № 6) (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent city, 33, Durmon yuli str., Phone: (99871) 262-32-54.)

The abstract of dissertation is sent out on « 04 » 12 2020.

(Mailing report № 6 on « 04 » 12 2020).



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

I.R. Yadgarov
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, senior researcher

B.E. Umirzakov
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The importance and necessity of the topic of dissertation. Today, in the world the super-ionic (SI) materials are successfully used to create secondary autonomous sources of electrical energy such as batteries and accumulators with high current densities, energy storage capacitors, electrochromic displays, different converters of information, electrochemical sensors for analyzing the composition of diverse substances and other functional electrical devices. The general directions of fundamental studies and developments, which are of great importance for the successful development of science in our country and their practical applications, are reflected in the Strategy for Further Development of the Republic of Uzbekistan for 2017–2021.

The goal of the dissertation research is to perform quantum-chemical calculations of the energy parameters of inner motion and numerical simulation of the process of forming a “quasi-liquid” superionic state in rare-earth LnF_3 trifluorides with diffuse phase transitions.

The scientific novelty of the study is as follows:

for the first time, the crystal structure of the SI LaF_3 crystal with the size of $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ nm, consisting of 1200 ions, has been studied by the semi-empirical method (PM7) for the structure and properties of crystals to be investigated. A model of the SI state (disordering) of the LaF_3 crystal has been presented.

for the first time, the disordering energy E_a of the anionic sublattice and the activation energy E_m of the motion (migration) of individual fluorine ions of various types (ions F_1 and F_2 , F_3) in the lattice of the LaF_3 crystal in the DE and SI phases have been defined by the PM7 semi-empirical method with the use of the MORAC-16 software package (the energy values obtained are in good agreement with the experimental data obtained from light scattering experiments);

for the first time, within the framework of the microscopic (atomic) model, a profile of the potential relief of the LaF_3 crystal in the DE and SI phases along the motion path of fluorine ions F_1 and F_2 , F_3 from the node positions to the inter-node ones has been determined;

for the first time, the regularities of the influence of various types of the LaF_3 crystal surface on disordering energy E_a and activation energy E_m of fluorine ion motion in the DE and SI phases have been established. A detailed profile of the potential relief has been constructed in the lattice of LaF_3 nanocrystal in the DE (0.18 and 0.11 eV) and SI (0.06 and 0.04 eV) phases for the case of fluorine ion motion from the node position to the inter-node one on the surface of the LaF_3 sample;

for the first time, quantum-mechanical calculations established the influence of the size of the LaF_3 crystal sample (number of ions) on the disordering energy and migration energy of fluorine ions and has been shown that the LaF_3 nanocluster containing from ≈ 650 or more ions has the same values of the disordering energy and the activation energy of motion as bulk (macro) crystal;

for the first time, with the use of quantum-physical calculations it has been established that “unidirectionally” disordered nanolattices containing many

defects-dipoles of anionic vacancy–interstitial fluorine ion with parallel dipole moments are energetically more favorable (1.5-2 times) than advantageous than nanolattices with randomly disordered structure.

Scientific and practical importance of the research results.

The scientific significance of the dissertation is determined as follows. A new algorithm is proposed for calculating the energy parameters of the movement of highly mobile ions in the LnF_3 sublattice, applicable to the entire series of SI crystals with diffuse phase transitions. The effect of size and surface effects on the values of these parameters is shown. A quantum chemical model of the disordering process of the SI lattice of the LaF_3 crystal is developed. The practical significance is determined by the fact that the results obtained in the work open up new criteria for choosing the calculated energy parameters when developing the lattice structure of new functional materials with high ionic conductivity, and can also be used in calculating the functional units of new devices based on SI conductors and to increase efficiency existing appliances.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation consists of Introduction, four Chapters, Conclusion and List of published literature. The dissertation contains 120 pages of typewritten text and includes 30 figures, 2 tables and a list of cited literature of 120 titles.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. V.F. Krivorotov, A.A. Fridman, V.P.Bruskov, G.S. Nuzhdov. Intracrystalline potential relief in anion sublattice of nanosize clusters of superionic LaF₃. Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2011. Т. 13. № 3. С. 195-199. (01.00.00. №5).
2. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов. Квантово-химические расчеты внутриячеечного потенциального рельефа и размерные эффекты в СИ кристалле LaF₃. Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2012. Т. 14. № 3. С. 158–165. (01.00.00. №5).
3. V.F. Krivorotov, A.A. Fridman, E.V. Charnaya, G.S. Nuzhdov. Quantum chemical calculations of intracell potential profile in superionic transition range in LaF₃. Russian Journal Electrochemistry-Pleiades Publishing (USA), 2013. Vol. 49. pp.1154-1159. (№ 1. Web of Science; IF=1.039)
4. V.F. Krivorotov, G.S. Nuzhdov. Intracellular potential relief and size effects in the lattice of a LaF₃ superionic conductor. Technical Physics-Pleiades Publishing (USA), 2012. Vol. 57. pp. 1667–1671. (№ 1. Web of Science; IF=0.707)
5. В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов. Внутреннее движение и кооперативные явления в суперионных трифторидах. Часть 1. Структурные и энергетические параметры внутреннего движения. Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2014. Т. 16. № 4. С. 292-303. (01.00.00. №5).
6. В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов. Внутреннее движение и кооперативные явления в суперионных трифторидах. Часть 2. Кооперативные явления в решетке суперионных кристаллов структурного типа LnF₃. Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), Т. 16. № 6. С. 438-448. (01.00.00. №5).
7. V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Quasi-Elastic Light Scattering and Dynamic Parameters of the Internal Motion in Superionic Crystals of LnF₃ (Ln – La, Ce). Journal of Applied Spectroscopy -Pleiades Publishing (USA), 2016. –Vol. 83. -pp. 367-373. (№ 1. Web of Science; IF=0.675)
8. V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Ferroelectric properties of the LaF₃ superionic conductor nanocluster. Technical Physics-Pleiades Publishing (USA), 2016. -Vol. 61. - pp. 1500-1505. (№ 1. Web of Science; IF=0.707)
9. V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Activation energy of ion motion in the nanodimensional lattice of LaF₃ superionic. Technical Physics -Pleiades Publishing (USA), 2017. –Vol. 62. -pp. 384-389. (№ 1. Web of Science; IF=0.707)

10. V.F. Krivorotov, S.Z. Mirzaev, G.S. Nuzhdov. Energy parameters of activation processes in the area of phase transformations in a nanocluster of superionic conductor LaF_3 . Technical Physics -Pleiades Publishing (USA), 2017. -Vol. 62. -pp. 542-546. (№ 1. Web of Science; IF=0.707)
11. В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов. Энергетические параметры внутреннего движения в нанокластере суперионного проводника LaF_3 . Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2018. -Т. 20. № 1, С. 18-25. (01.00.00. №5).
12. В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов. Особенности внутреннего движения в наноразмерной решетке суперионного проводника LaF_3 . Узбекский физический журнал. – Ташкент (Узбекистан), 2018. -Т. 20. № 2, -С. 80-89. (01.00.00. №5).

II бўлим (II часть; II part)

13. V.F. Krivorotov, A.A. Fridman, Kh.T. Sharipov, G.S. Nuzhdov. Dynamic parameters of ion transfer in superionic trifluorides LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$). International Forum on Strategic Technology. Ulsan, Republic of Korea. 2010. October 13-15, Book of Abstracts. p. 145-147.
14. V.F. Krivorotov, A.A. Fridman, V.P.Bruskov, G.S. Nuzhdov. On the potential relief of superionic LaF_3 lattice. The 9th Uzbek-Korean Symposium NANOSCIENCE: Problems and prospects. Quantum Functional Materials and Devices, Tashkent, Nov. 2-5, 2010, Book of Abstracts, p. 267-270.
15. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов. Компьютерное моделирование внутреннего движения в трифторидах РЗЭ (Квантово-химические модели и эксперименты). Монография, Изд.:LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, Deutschland, 2016. С. 188.
16. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов. Активационные энергии процесса разупорядочения анионной подрешетки в трифториде лантана. Оптические методы в современной физике. 27-28 мая 2016 года, Ташкент, Узбекистан.
17. В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов. Активационные энергии движения ионов и кластеризация дефектов в наноразмерной решетке суперионного проводника LaF_3 . Международная конференция “Фундаментальные и прикладные вопросы физики”, Ташкент (Узбекистан) 13-14 июня 2017 года. С 132-136.
18. Г.С. Нуждов. Особенности внутрикристаллического рельефа в суперионном кристалле LaF_3 , допированном ионами Al. Научно-прикладная конференция молодых ученых “Физиканинг долзарб муаммолари”, Ташкент (Узбекистан), 14 октября 2017, с. 126-127.
19. Г.С. Нуждов. Внутрикристаллический потенциальный рельеф в наноразмерном нитевидном кристалле суперионного проводника LaF_3 . Научно-прикладная конференция молодых ученых “XXI асп –

- интеллектуал ёшлар асри”. Ташкент (Узбекистан), 30 марта 2018 г. С. 119-120.
20. В.Ф. Криворотов, Г.С. Нуждов. 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.
 21. В.Ф. Криворотов, С.З. Мирзаев, Г.С. Нуждов. Активационные параметры внутреннего движения в нанокристалле LaF_3 , допированном алюминием. VI международная конференция "СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ". Душанбе, Таджикистан. 28-30 июня 2018 г. с. 284-286.
 22. Г.С. Нуждов. Динамика энергетических параметров ионного переноса суперионного проводника LaF_3 в процессе разупорядочения решетки кристалла. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019». Москва. 26 апреля 2019 г. С. 404-405.
 23. В.Ф. Криворотов, Мирзаев, К.Б. Эгамбердиев, В.Н. Авдиевич, Г.С. Нуждов. Особенности температурной зависимости параметра порядка в суперионном кристалле LaF_3 . Республиканская конференция по физической электронике и фотонике, г. Ташкент, 23 октября, 2019, С. 110-111.
 24. Г.С. Нуждов, М.В. Гафурова. Структурный фактор ионной проводимости в кристалле суперионного проводника LaF_3 . Республиканская научно-техническая конференция «XXI век – век интеллектуальной молодежи», Президиум АН РУз, г. Ташкент, 24 апреля 2020 года, С.159-160.
 25. Ф.Р. Ахмеджанов, С.З. Мирзаев, М.В.Гафурова, Г.С. Нуждов. Влияние поверхностных эффектов на эффективность ионного переноса в суперионных проводниках типа LaF_3 . VII International Conference «Modern Problems of Physics», Dushanbe, October 9-10 2020, С. 65-69