

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

На правах рукопису

ТАРНАВСЬКИЙ ЮРІЙ АДАМОВИЧ

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ДИНАМІКА ФОНОНІВ

В КРИСТАЛІ ТРИЙДАТУ АМОНІЮ

01.04.07. - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ - 1993



006 26.79

Робота виконана в Інституті фізики АН України

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук
Пучківська Г.О.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Цяченко Ю.П.
кандидат фізико-математичних наук
Барабаш О.І.

Провідна установа: Київський університет

Захист відбудеться "25" березня 1993 року о 15
годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.04.01
в Інституті фізики АН України, 252650, МСП, Київ-28, просп.
Науки, 46

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інсти-
туту фізики АН України.

Автореферат розіслано "22" лютого 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Пржонська О.В.



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В сучасній фізиці твердого тіла велике значення приділяється вивченню суперіонних провідників (твердих електродів), що мають ряд унікальних властивостей, головна з яких – висока іонна провідність. По суті це незвичайний стан речовини, в якому одні атоми мають рухливість майже таку, як в рідині, в той час як інші зберігають своє регулярне розташування в кристалі.

Вже зараз суперіонні матеріали використовуються при створенні автономних джерел струму та різноманітних перетворювачів інформації, причому область їх використання неперервно розширюється. Це стимулювало дослідження їх фізичних властивостей і характеристик, які виявились надзвичайно різноманітними: нетривіальна кристалографічна структура, ближній порядок в підрешітці мобільних іонів, анізотропні шляхи дифузії їх в кристалічному каркасі, взаємодія і взаємний вплив каркаса та іонної "рідини" і т.п.

В наш час число синтезованих і вивчених сполук, що мають високу іонну провідність ($\sigma \sim 10^{-6} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) обчислюється багатьма десятками. Носіями струму в них служать катіони металів (Ag^+ , Cu^+ , Na^+ , K^+ та інші), аніони галогенідів, кисню; одержані суперіонні сполуки з протонною провідністю.

Мікроскопічна картина явищ іонного переносу в суперіонних матеріалах розроблена ще недостатньо. По відношенню до звичайних кристалів вона суттєво ускладнюється якісно іншим характером руху окремих іонів, ефектами, пов'язаними з частковим розпорядкуванням однієї з підрешіток, а також взаємодіями між носіями. В зв'язку з цим в останній час все більшу увагу дослідників викликають суперіонні матеріали з протонним типом провідності, оскільки системи з водневими зв'язками являються предметом теоретичного і експериментального вивчення вже багато років. Проте клас досліджених на сьогоднішній день кристалів такого типу досить вузький – це, в основному, лужні гідросульфати (гідроселенати) та гідробісульфати (гідробіселенати) (напр., CsHSO_4 , NH_4HSO_4 , $\text{RbH}(\text{SO}_4)_2$ та інші), в яких виявлено особливий тип розпорядкування протонної підсистеми, при якому пересування протонів не обмежено границями елементарної комірки і вони можуть утворювати трансляційний рух з низькою енергією активації по всьому кристалу.

Недавно виявлено два нових суперіонних провідника з протонним типом провідності ($\sigma \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $T=300 \text{ K}$) в сімействі лужних йодатів – трийодат амонію $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AIO) і трийодат калію KIO_3 .

$\cdot 2\text{H}_2\text{O}_3$ (КІН). Дослідження цих кристалів структурними та радіофізичними методами виявило ряд особливостей, пов'язаних з переходом в суперіонний стан (Гл.І), проте механізм протонної провідності залишався не вивченим. Для розуміння фізичних явищ, що проходять в цих кристалах, актуальним є одержання відомостей про поведінку протонної підсистеми та динаміку решітки цих кристалів.

В зв'язку з цим метою роботи стало вяснення механізму суперіонної провідності кристала АІН на основі дослідження динаміки кристалічної решітки методами коливальної спектроскопії, яке передбачає

- вивчення динаміки фононів в суперіонній фазі;
- вирішення питання про фазові переходи;
- побудову моделі протонної провідності кристала, яка б пояснювала перехід в суперіонний стан.

Для досягнення поставленої мети використовувались такі експериментальні методики:

- фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання ($60-4000 \text{ см}^{-1}$);
- спектроскопія комбінаційного розсіяння світла ($30-4000 \text{ см}^{-1}$);
- диференціальна скануюча калориметрія ($190-400 \text{ К}$);
- диференціальний термічний аналіз ($300-400 \text{ К}$);
- електрофізичні вимірювання діелектричної проникливості ($50-300 \text{ К}$, $f = 0,1 \text{ МГц}$).

Для інтерпретації коливальних спектрів використано фактор-груповий аналіз та розрахункові методи:

- на основі моделі валентно-силового поля розраховано спектри першого порядку;
- в рамках уявлень про гібридизацію фононних мод (по типу резонанса фермі) проведено розрахунок спектрів другого порядку.

Розвинуті в роботі теоретичні уявлення про протонну провідність кристала АІН ґрунтуються на концепції протонного полярону.

Наукова новизна. Розупорядкування (упорядкування) протонної підсистеми в кристалі АІН має місце не при температурі переходу в суперіонний стан $T_c = 213 \text{ К}$, як це вважалося раніше, а при температурі $T_1 \approx 120 \text{ К}$. Упорядкування протонів (при $T \leq T_1$) проходить по антиполярному типу і приводить до трансляційного фазового переходу з подвоєнням об'єма елементарної комірки (фактор-група кристала C_4 при цьому не змінюється).

Теоретичний розгляд механізмів протонної провідності кристала АІН проведено в рамках моделі протонного полярону, в якій врахована можливість збільшення резонансного інтеграла за рахунок віртуального поглинання фононів носіями заряду. Приведені аналітичні вирази для про-

тонної провідності кристала як функції температури у двох граничних випадках руху носіїв: скачкового та зонного.

Механізм переходу досліджуваного кристала в суперіонний стан є двоетапним. На першому етапі при температурі $T_1 \approx 120$ К відбувається розупорядкування протонної підсистеми і провідність кристала має, в основному, скачковий характер, а активуючою скачки системою виступає решіткова полярна низькочастотна мода (99 см^{-1} симетрії A_u). Другий етап – це поява у кристала при температурах $T \geq T_c = 213$ К суперіонної провідності, при якій характер руху протонів принципово змінюється: в суперіонній фазі протони рухаються вже не за скачковим, а за зонним механізмом, причому зона формується внаслідок взаємодії носіїв заряду з високочастотною фононою модою (736 см^{-1} симетрії A_g).

В кристалі АІН виявлено новий високотемпературний фазовий перехід першого роду при температурі $T_2 = 365,6 \pm 0,2$ К, що супроводжується зміною ентальпії $\Delta H = -6,5 \pm 0,1$ КДж/моль. Перехід відбувається без зміни просторової симетрії кристала (РГ) і пов'язаний з переорієнтацією IO_3 -пірамід у водневозв'язаних ланцюжках, в результаті чого розривається найбільш слабкий при $T < T_2$ водневий зв'язок і утворюється новий.

Побудовано динамічну модель кристала АІН (в суперіонній фазі), яка описує фононні коливання решітки в області до 900 см^{-1} . В рамках моделі розраховано та проаналізовано форми нормальних коливань кристала.

Виявлено резонансні взаємодії внутрішніх коливальних мод катіона амонію (по типу резонансу фермі) $\frac{1}{2} + (\nu_1 - \nu_1')$, $\nu_1 + (\nu_2 + \nu_2')$, $\nu_1 + 2\nu_2$. На основі розрахункових даних визначено відповідні параметри цих взаємодій.

Практична значимість. Теоретично і експериментально показана можливість реалізації нового механізму високої протонної провідності – зонного, в якому зона провідності виникає в результаті перекривання хвильових функцій протонів при їх взаємодії з фононами кристалічної решітки.

Запропонована в роботі динамічна модель кристала АІН може бути використана при дослідженні пружних, акустооптичних та інших динамічних властивостей кристала.

Результати інтерпретації коливальних спектрів кристала АІН можуть застосовуватись для інтерпретації коливальних спектрів інших сполук, до складу яких входять IO_3 -піраміди та (або) NH_4 -тетраедри.

Виявлення двох нових фазових переходів при температурах $T_1 = 120$ К і $T_2 = 365,6$ К являє інтерес з методичної точки зору, оскільки воно роз-

широко наші загальні уявлення про фізичні явища, що проходять в кристалах з водневими зв'язками I, зокрема, про поведінку системи водневих зв'язків при фазових переходах.

На захист виносяться

1. Динамічна модель кристалу АІН в суперіонній фазі,
2. Двостадійний механізм переходу кристала АІН в суперіонний стан.
3. Мікроскопічна модель протонної провідності кристала АІН.
4. Існування двох нових фазових переходів при температурах $T_1 \approx 120 \text{ K}$ і $T_2 = 365,6 \text{ K}$.
5. Існування резонансної взаємодії внутрішніх коливальних мод катіону амонія (типу резонанса фермі).

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались і обговорювались на 6 Польсько-радянському семінарі по водневим зв'язкам (Познань, 1990), республіканському семінарі "Спектральний аналіз І НТП" (Мелітополь, 1990), 10 Республіканській школі-семінарі "Спектроскопія молекул і кристалів" (Суми, 1991), 20 Європейському конгресі по спектроскопії (Загреб, 1991), І Національній конференції по молекулярній спектроскопії з міжнародною участю "Коливальна спектроскопія" (Вроцлав, 1991), 21 Європейському конгресі по молекулярній спектроскопії (Відень, 1992), І3 Міжнародній конференції по спектроскопії комбінаційного розсіяння (Вурцбург, 1992), науково-практичному семінарі "Оптика і спектроскопія та їх застосування в народному господарстві і екології" (Кам'янець-Подільський, 1992), регіональному семінарі "Структурно-динамічні процеси в неупорядкованих середовищах" (Самарканд, 1992), І Українсько-польському симпозіумі по водневим зв'язкам (Одеса, 1992), міжнародній школі по фізиці конденсованого стану "Електронної і оптико-електронної матеріали 21-го століття" (Варна, 1992), на наукових семінарах та конференціях ІФАН України.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 12 роботах, перелік яких наведено в кінці автореферата.

Об'єм і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 152 сторінках машинописного тексту, включає 42 рисунки та 20 таблиць. Складається з Введення, п'яти глав, висновків та списку літератури з 96 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

В введенні обґрунтовується актуальність проблеми, визначаються мета і етапи роботи, викладається короткий зміст дисертації по главам і перелічені основні положення, що висувуються на захист.

В першій главі наведено короткий огляд робіт по експериментальному дослідженню кристалів АІН і КІН структурними, поляризаційно-оптич-

ті цією сильно зпрощеною моделлю і обмежувались уявлення про механізм переходу кристала АІН в суперіонний стан.

Друга глава присвячена експериментальному і теоретичному вивченню коливальних спектрів кристалів АІН і КІН в суперіонній фазі (при $T=300\text{ K}$).

Теоретико-груповий аналіз симетрії нормальних коливань показав, що відповідно до незведених представлень фактор-групи кристалів C_2 нормальні коливання цих кристалів розподіляються по двом типам симетрії - A_g (повносиметричні) і A_u (антисиметричні), причому перші з них активні в спектрах комбінаційного розсіяння світла (КРС), а другі - в спектрах інфрачервоного (ІЧ) поглинання (або пропускання).

В рамках метода позиційної симетрії виконано віднесення смуг коливальних спектрів. Враховано можливість резонансного змішування (гібридизації) коливальних мод спектрів першого та другого порядку кристала АІН (по типу резонанса Фермі). Виявлені наступні типи гібридизації коливальних мод катіона амонію: $\nu_2 + (\nu_1 - \nu_4)$, $\nu_1 + (\nu_2 + \nu_4)$, $\nu_1 + 2\nu_2$. Їх вклад в функцію спектрального розподілу виявився значним в областях $1400-1650$ і $2800-3150\text{ см}^{-1}$ і був врахований в рамках сучасних теоретичних уявлень про такі взаємодії [1]. На основі розрахункових даних визначено параметри ангармонізму і ширини зон двочасткових збуджень. У випадку резонансів $\nu_1 + (\nu_2 + \nu_4)$ та $\nu_1 + 2\nu_2$ вони близькі до значень, одержаних раніше при дослідженні аналогічних резонансів в кристалі Mn_4IO_3 [2]. Гібридизація мод типу $\nu_2 + (\nu_1 - \nu_4)$ спостерігалась нами вперше.

Для розрахунку коливальних спектрів кристала АІН запропоновано модель валентно-силового поля кристала, основні параметри якої наступні: А і С - силові сталі валентного типу зв'язків І-О і О-О, В - силова стала деформаційного типу взаємодії між зв'язками І-О, Д - силові сталі валентного типу зв'язків катіона амонію (який розглядався як точковий) з найближчим кисневим оточенням. При значеннях параметрів А, В, С, Д, наведених в Табл.І, така динамічна модель задовільно описує фононні спектри кристалу в області до 900 см^{-1} (розходження між експериментальними та розрахунковими значеннями частот нормальних коливань не перевищує $\sim 10\text{ см}^{-1}$).

Встановлено кореляційну залежність між значеннями А і довжиною R відповідного І-О зв'язку, яка має гіперболічний вид. Напевно, нелінійний характер такої залежності зумовлено впливом водневих зв'язків, з'єднуючих IO_3 -піраміди, на силові постійні вільних IO_3 -пірамід І, таким чином, роль водневих зв'язків в динаміці кристалічної ре-

решітки може бути враховано опосередково шляхом використання «ІІІ кореляційної залежності».

На основі розрахунку форм нормальних коливань проведено детальну інтерпретацію коливальних спектрів кристала. Цікавим виявилось те, що всі смуги в області валентних коливань IO_3 -пірамід в спектрах КРС ($600-850 \text{ см}^{-1}$), за виключенням смуги 756 см^{-1} , відносяться до коливань окремих кристалографічно незалежних пірамід, а смуга 756 см^{-1} пов'язана з колективним коливним рухом IO_3 -пірамід всіх трьох типів. Як показали подальші дослідження, саме смуга 756 см^{-1} виявляє особливу поведінку при переході кристала АІН в суперіонний стан (Гл.3). Низькочастотна ділянка спектра ($30-400 \text{ см}^{-1}$) пов'язана, в основному, з трансляційно-лібраційним рухом іонів IO_3 .

Третя глава присвячена експериментальному дослідженню фазових перетворень кристала АІН.

Виміряні спектри ІЧ-поглинання ($60-4000 \text{ см}^{-1}$) і спектри КРС $30-4000 \text{ см}^{-1}$ кристала в широкому інтервалі температур ($13-400 \text{ К}$).

Виявлено особливий характер температурної поведінки спектрів КРС в області решіткових коливань (Рис.1): інтенсивність решіткових коливань значна при високих температурах (в суперіонній фазі) і монотонно зменшується з пониженням температури до $T_1 \approx 120 \text{ К}$; нижче T_1 знову спостерігається інтенсивний спектр КРС з яскраво вираженою дублетною структурою.

Існування інтенсивних решіткових коливань при $T > T_C$ вказує, що перехід кристала АІН в суперіонний стан не зв'язаний з "плавленням" кристалічної решітки (підрешітки), як це має місце в кристалах лужних гідросульфатів, гідроселенатів і т.п., а має інші причини.

Встановлено, що перехід в суперіонний стан при температурі $T_C = 213 \text{ К}$ супроводжується особливостями в температурній зміні інтенсивностей смуги 756 см^{-1} в спектрах КРС (Рис.2) і смуги 99 см^{-1} в спектрах ІЧ-поглинання (Рис.3). Обидві моди відтворюються в розрахункових спектрах першого порядку і їх температурна поведінка не може бути пояснена на основі уявлень про резонансну взаємодію коливальних мод спектрів першого та другого порядків. Їх особлива поведінка ними пов'язана з особливостями взаємодії світла з колективними збудженнями кристала - протонними поляронами (Гл.4).

На основі вивчення температурної поведінки спектрів ІЧ-поглинання в області деформаційних коливань гідроксильних груп ($1000-1200 \text{ см}^{-1}$) і спектрів КРС в області решіткових коливань ($30-400 \text{ см}^{-1}$) встановлено, що упорядкування протонної підсистеми кристала АІН чиниться не при

Табл.І. Параметри валентно-силового поля кристала АІН.

Довжини зв'яз- ків, \AA	Параметри, мДин/А		Довжини зв'яз- ків, \AA	Параметри, мДин/А
	А	В		
I-0			0-0	С
177,7	5,30	1,20	253,3	1,2
178,6	4,80		257,3	0,9
179,0	4,70		258,6	0,7
179,2	4,55		274,0-296,3	0,2
179,6	4,45		NH_4-0	1
182,7	3,80		287,7-295,8	0,1
183,7	3,60			
185,2	3,60			
187,3	3,50			

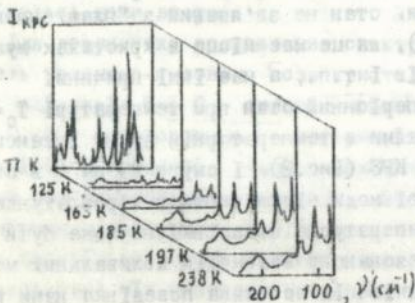


Рис.1 Спектри КРС в області ре-
шіткових коливань при різних
температурах.

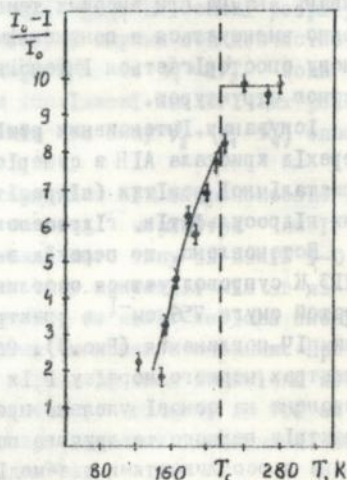


Рис.2 Відносна зміна пікової
Інтенсивності моди 756 см^{-1} в
спектрах КРС як функція темпе-
ратури.

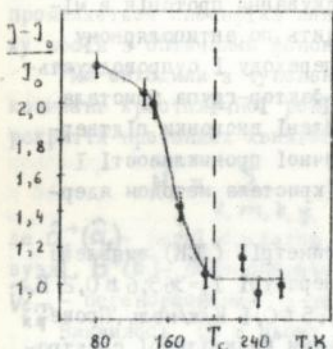


Рис.3 Відносна зміна інтегральної інтенсивності моди 99 см^{-1} в спектрах ІЧ-поглинання як функція температури.

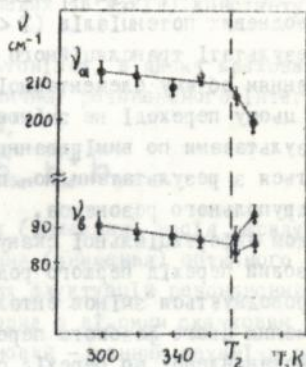


Рис.4 Температурна повелінка мод ν_a та ν_b в спектрах ІРС ($\nu_a = 214 \text{ см}^{-1}$, $\nu_b = 91 \text{ см}^{-1}$ при $T = 297 \text{ К}$).

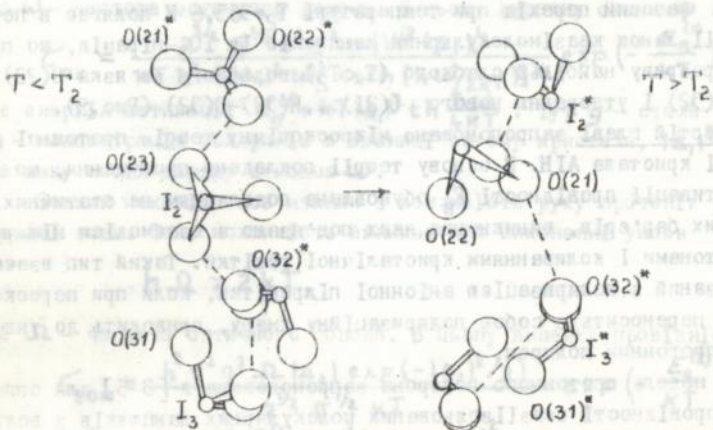


Рис.5 Трансформація ланцюжка з водневими зв'язками при високотемпературному фазовому переході ($T_2 = 365,6 \text{ К}$)

температурі переходу в суперіонний стан $T_c = 213$ К, як це вважалось раніше, а при температурі $T_1 \approx 120$ К. Упорядкування протонів в мініміумах водневих потенціалів ($T < T_1$) проходить по антиполярному типу в результаті трансляційного фазового переходу і супроводжується подвоєнням об'єму елементарної комірки. Фактор-група кристала (G_c) при цьому переході не змінюється. Зроблені висновки підтверджені результатами по вимірюванню діелектричної проникливості і узгоджуються з результатами по дослідженню кристала методом ядерного квадрупольного резонанса.

Методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) виявлено новий фазовий перехід першого роду при температурі $T_2 = 365,6 \pm 0,2$ К, який супроводжується зміною ентальпії $\Delta H = -6,5 \pm 0,1$ Кдж/моль. Проведено вивчення цього фазового переходу методами коливальної спектроскопії. Встановлено, що перехід супроводжується наступними особливостями в спектрах КРС ($T > T_2$):

- різкою зміною інтенсивностей смуг КРС;
- пом'якшення моди 214 см^{-1} ;
- дублетним розщепленням моди 91 см^{-1} .

Характер температурної поведінки мод 214 см^{-1} і 91 см^{-1} показано на Рис.4. На основі аналізу форм нормальних коливань вказаних мод показано, що фазовий перехід при температурі $T_2 = 365,6$ К полягає в переорієнтації ланок квазімолекулярних ланцюжків із IO_3 -пірамід, що приводить до розриву найбільш слабкого ($T < T_2$) водневого зв'язка $\text{O}(22) \dots \text{H}(32) - \text{O}(32)$ і утворенню нового $\text{O}(21) \dots \text{H}(32) - \text{O}(32)$ (Рис.5).

В четвертій главі запропоновано мікроскопічну теорію протонної провідності кристала AlN . В основу теорії покладено припущення, що енергія активації провідності E_a обумовлена подоланням не статичних, а динамічних бар'єрів, виникнення яких пов'язано з взаємодією між рухливими протонами і коливаннями кристалічної решітки. Такий тип взаємодії, пов'язаний з поляризацією аніонної підрешітки, коли при перескоках протон переносить з собою поляризаційну хмару, приводить до уявлення про протонний полярон.

Зперше модель протонного полярона запропонована в [3-5] для опису протонної провідності квазіізолятованих молекулярних ланцюжків з водневими зв'язками. Модель задовільно описувала провідність кристалів KN_2PO_4 , $\text{LiSO}_4 \cdot \text{HPO}_4$, NH_4HSeO_4 та інших кристалів з низькими значеннями провідності ($G \leq 10^{-9}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). В цих же роботах показано, що коливання матриці опосередковано через взаємодію з оптичними коливаннями

ланцюжка водневих зв'язків можуть суттєво перенормувати (і в цьому проявляється специфіка ланцюжка водневих зв'язків) константу зв'язку носія з оптичними фононами.

Ми виходили з тунельного гамільтоніана, в якому враховано вплив коливань кристалічної решітки на величину резонансного інтеграла перекриття протонних хвильових функцій,

$$\hat{H}_1 = \sum_{c, m, k, q} \tilde{V}_{em} \hat{a}_c^+ \hat{a}_{m, k} \hat{b}_k^+ \hat{b}_q$$

де \hat{a}_c^+ (\hat{a}_c) - фермі-оператор народження (знищення) носія заряду в c -ому вузлі, \hat{b}_k^+ (\hat{b}_k) - бозе-оператор народження (знищення) оптичного фону, \tilde{V}_{em} - перенормований з-за решіткових флуктуацій резонансний інтеграл.

Виявилось, що в цьому випадку поряд з відомим скачковим механізмом протонної провідності можливий новий - зонний механізм провідності.

Скачковий механізм провідності пов'язаний з перескоками протона з однієї поляронної ями в іншу, причому перехід протона в сусідню яму проходить надбар'єрно, але через вузьку поляронну зону. Такий механізм провідності можливий при виконанні умови

$$\hbar \omega < 2kT,$$

де ω - частота оптичного фону. В цьому випадку скачкова провідність

$$\sigma_{ск} = \frac{2^{3/2} \pi^{1/2} e^2 g^2 n |V|^2 |\Delta_1|^4}{kT \hbar^2 [|\Delta_1|^2 \omega^2 \operatorname{csch}(\hbar \omega / 2kT)]^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_a^{(1)}}{kT}\right), \quad (1)$$

де енергія активації $E_a^{(1)} = kT |\Delta_1|^2 \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{4kT}$. Тут g - стала решітки, n - концентрація поляронів в одиниці об'єму кристала, $|\Delta_1|^2$ - константа зв'язку носія заряду з модою ω .

Зонний механізм пов'язаний з можливістю руху протонів вздовж поляронної зони. Така можливість виникає при виконанні умови

$$\hbar \Omega > 2kT,$$

де Ω - частота оптичного фону. В цьому випадку провідність

$$\sigma_{зон} = \frac{\hbar^2 e^2 g^2 \Omega |\Delta_2| \exp(-|\Delta_2|^2 / 2)}{2^{1/2} \pi^{1/2} kT} \exp\left(-\frac{E_a^{(2)}}{kT}\right), \quad (2)$$

де енергія активації $E_a^{(2)} = |\Delta_2|^2 \hbar \Omega$, $|\Delta_2|^2$ - константа зв'язку носія заряду з модою Ω .

Ми вважаємо, що в кристалі АІН реалізуються обидва можливих механізми провідності і повна провідність кристала $\bar{\sigma}$

$$\bar{\sigma} = \sigma_{ск} + \sigma_{зон} \quad (3)$$

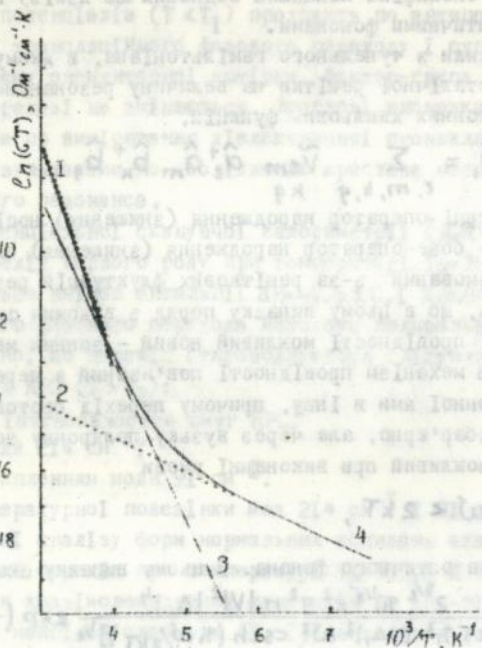


Рис. 6. Залежність $\alpha_n(T)$ від T^{-1} : експеримент (1), та розрахунки (2- $\sigma_{\text{СК}}$, 3- $\sigma_{\text{ЗСН}}$, 4- $\sigma \approx \sigma_{\text{СК}} + \sigma_{\text{ЗСН}}$).

Моди ω і Ω природно співвіднести з зазначеними вище модами 99 см^{-1} і 756 см^{-1} , які, як відзначалося, мають особливості при переході в суперіонний стан (Гл.3). Значення $E_a^{(2)}$ і $E_a^{(1)}$ ми ототожнюємо з вимірними, відповідно, методами ПМР ($41,9 \text{ КДж/моль}$) та ПСРР ($8,8 \text{ КДж/моль}$). В цьому випадку виявляється можливим визначити всі параметри теорії і за формулами (1)-(3) обчислити повну провідність кристалу. Розрахункові дані добре узгоджуються з експериментальними в області існування суперіонної фази (Рис.6) і вказують, що при $T > T_c$ основним механізмом протонної провідності є зонний, тоді як при достатньо низьких температурах ($T \ll T_c$) переважає скачковий механізм.

В зв'язку з цим можна говорити про двостадійний механізм суперіонної провідності кристала АІН: на першому етапі проходить розупорядкування протонної підсистеми кристала ($T > T_1$) і провідність носить скачковий характер; на другому етапі ($T > T_c$) характер руху протонів змінюється на зонний, при якому носії заряду рухаються по вузькій поляронній зоні.

П'ята глава є методичною. В ній наведені основні технічні характеристики використаної в роботі спектральної апаратури - фур'є-спектрофотометра *IFS-88 (Bruker)*, спектрофотометра *ДС-24 (ЛОМО)*, спектрометрів *FIS-3 (Hitachi)*, *UR-20 (Carl Zeiss/Jena)*; описано апаратуру для проведення температурних вимірювань, викладено методику приготування зразків.

У висновках підбито підсумки проведеного в дисертації експериментального та теоретичного дослідження.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Запропоновано динамічну модель кристала АІН, що відбиває основні особливості внутрикристалічних взаємодій і може бути застосована для вивчення коливальних спектрів кристала. В рамках моделі розраховані форми нормальних коливань кристала, що дало змогу провести детальну інтерпретацію коливальних спектрів і, зокрема, встановити характер коливального руху атомів в тих модах, які виявляють особливу поведінку при фазових переходах. Отримані дані дозволили одержати уявлення про мікроскопічну картину фізичних явищ, що проходять в кристалі. Зроблені на їх основі висновки знаходяться у відповідності з одержаними експериментальними даними і підтверджують правильність запропонованої моделі.

2. Побудовано мікроскопічну модель протонної провідності кристала, яка являє собою, по суті, розвиток моделі протонного полярону. Врахування перенормування резонансного інтеграла за рахунок віртуального поглинання фононів носіями заряду (протонами) приводить до того, що поряд з відомим скачковим механізмом можливим є новий – зонний механізм провідності, при якому протони рухаються в вузькій поляронній зоні.

3. Розупорядкування протонної підсистеми кристала АІН відбувається не при температурі переходу в суперіонний стан $T_C = 213$ К, як це вважалося раніше, а при температурі $T_I \approx 120$ К. В зв'язку з цим зроблено висновок про двостадійний механізм переходу кристала АІН в суперіонний стан, етапи якого пов'язані з критичними явищами в кристалі при температурах T_I і T_C . В рамках запропонованої моделі протонної провідності етапи переходу кристала АІН в суперіонний стан пов'язані з різною ефективністю скачкового та зонного механізмів: на першому етапі ($T > T_I$) провідність кристала обумовлена, в основному, скачковим механізмом ($\sigma \approx \sigma_{ск}$), а на другому ($T > T_C$) – зонним ($\sigma \approx \sigma_{зон}$).

Впорядкування протонів в мінімумах водневих потенціалів відбувається по антиполярному типу в результаті трансляційного фазового переходу при температурі $T_I \approx 120$ К і призводить до подвоєння об'єму елементарної комірки ($T < T_I$).

Існування нового фазового переходу при температурі $T_I \approx 120$ К підтверджено результатами по вимірюванню діелектричної проникливості кристала та узгоджується з результатами радіофізичних вимірювань (методом ЯКР).

4. Виявлено, що перехід в суперіонний стан супроводжується особливим характером температурної залежності інтенсивностей моди 99 см^{-1} в спектрах ІЧ-поглинання і моди 756 см^{-1} в спектрах КРС. Виходячи з запропонованої моделі провідності кристала ці моди співвіднесено з двома можливими механізмами провідності, скачковим і зонним відповідно. На основі цього припущення проведено розрахунок провідності кристала АІН. Результати розрахунків кількісно узгоджуються з експериментом і вказують, що основним в суперіонній фазі є зонний механізм протонної провідності.

5. В кристалі АІН виявлено новий фазовий перехід першого роду при температурі $T_2 = 365,6 \pm 0,2$ К, при якому зміна ентальпії $\Delta H = -6,5 \pm 0,1$ КДж/моль. Перехід супроводжується "пом'якшенням" моди 214 см^{-1} і розщепленням моди 91 см^{-1} в спектрах КРС ($T > T_2$). Аналіз форм нормальних коливань цих мод показує, що фазовий перехід складається з переорієнтації ланок квазімолекулярних ланцюжків з IO_3 -пірамід, з'єднаних

водневими зв'язками. В результаті такої переорієнтації розривається найбільш слабкий ($T < T_2$) водневий зв'язок $O(22)...N(32)-O(32)$ ($V3-I$) і утворюється новий ($T > T_2$) - $O(21)...N(32)-O(32)$.

Цитована література

1. Лисица М.П., Яремко А.М. Резонанс Ферми. Киев: Наукова думка, 1984.-261 с.
2. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев: Наукова думка, 1989.-160 с.
3. Томчук П.М., Красноголовец В.В., Проценко Н.А. Протонная проводимость цепочки водородных связей в сильном электрическом поле. - УФЖ, 1983, 28, №5, с.767-774.
4. Красноголовец В.В., Томчук П.М. Влияние кулоновских корреляций на протонную проводимость. - Препринт ИФ АН УССР №84/29, Киев, 1984, 34с.
5. Krasnogolovets V.V., Tomchuk P.M. On the proton conductivity mechanism in systems containing hydrogen-bonded chains. - Phys. Stat. Sol. (b), 1984, 123, N1, p. 365-376.

МАТЕРІАЛИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В СЛІДУЮЧИХ РОБОТАХ

1. Puchkovskaya G.A., Tarnavski Yu. A variable-temperature Raman and IR study of superionic phase transitions in $NH_4IO_3 \cdot 2HIO_3$ crystal. - J.Mol.Struct., 1992, v.267, p.169-176.
2. Puchkovskaya G.A., Tarnavski Yu., Krasnogolovetz V.V. Vibrational spectroscopy study of proton conductor $NH_4IO_3 \cdot 2HIO_3$. - J.Mol.Struct., 1993, v.268 (will be published).
3. Puchkovskaya G.A., Tarnavski Yu. A temperature modulation of the lattice vibrations in the superionic conductor $NH_4IO_3 \cdot 2HIO_3$. - Abstracts of 13 Intern. Conf. on Raman Spectr., Wurzburg, 31 Aug.-4 Sept. 1992, p.230.
4. Puchkovskaya G.A., Tarnavski Yu., Eshimov K.E. A variable-temperature Raman and IR study of superionic phase transition in $NH_4IO_3 \cdot 2HIO_3$ crystal. - Abstr. of 20 Europ. Congr. on Mol. Spectr., 25-30 Aug. 1991, p.254.
5. Puchkovskaya G.A. and Tarnavski Yu. Raman study of superionic $MIO_3 \cdot 2HIO_3$, $M=K, NH_4$. - Abstr. of 21 Europ. Congr. on Mol. Spectr., Vienna, 25-28 August, 1992, p.180.

6. Baran J., Puchkovskaya G.A. and Tarnavski Yu. IR study of phase transitions and hydrogen bonds in $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal.- Abstr. of 1-st Nation. Conf. on Mol. Spectr. with Intern. Particip.: Vibr. Spectr., Wroclaw, 28-30 October, p.50.
7. Пучковская Г.А., Тарнавский Ю.А. Динамика фононов в суперионной фазе кристалла триодата аммония.-УФН, 1993, 38, №3, с.7-12.
8. Лисецкий Л.М., Пучковская Г.А., Тарнавский Ю.А. Высокотемпературный фазовый переход в кристалле $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.- Оптика и спектроскопия и их применение в народном хозяйстве: Материалы научно-практического семинара.-Каменец-Подольский, 1992.-с.41.
9. Алексеева З.М., Пучковская Г.А., Тарнавский Ю.А. Колебательные спектры и диэлектрические свойства суперионного кристалла триодата аммония.-Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах: Сборник работ регионального семинара в 2х частях.- Самарканд, 1992, ч.1.-с.91-92.
- 10.Красноголова В.В., Пучковская Г.А., Тарнавский Ю.А. Механизм суперионной проводимости в кристалле $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.- I Украинско-польский симпозиум по водородным связям: Тезисы докладов.- Одесса, 1992.-с.25.
- 11.Добряков В.Л., Тарнавский Ю.А. Изучение ориентационного движения NH_4^+ -ионов в протонном проводнике $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом КРС.- Там же.-с.52.
- 12.Пучковская Г.А., Тарнавский Ю.А. Высокотемпературный фазовый переход в кристалле триодата аммония.- принято до друку в УФН.

УФН им. В.С.Степанова
АН УССР

Тарнавський

ТАРНАВСЬКИЙ ЮРІЙ АДАМОВИЧ

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ДИНАМІКА ФОНОНІВ В КРИСТАЛІ

ТРИЙОДАТУ АМОНІЮ

Підписано до друку 01.02.93 р. Формат паперу 60x84/16. Папір офсетний 72 гр/м². Офсетний друк. Ум.-друк.арк.1,3.Вид арк.1,0.Тираж 100. Зам.25.Безкоштовно.

Інститут фізики АН України, ВНТІ.
252028 Київ-28, проспект Науки, 46.

44040

AB 26.799

БЕЗКОШТОВНО