УДК 535.343.2

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Тимохин В.М.[1], Гармаш В.М.[2], Теджетов В.А.[2]

[1]*Государственный Морской Университет им. адмирала Ф.Ф. Ушакова, 353918, г. Новороссийск, Россия.*
[2]*Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», 119049, г.Москва,Россия, garmash1@mail.ru*

Существует проблема обоснования протонно-ионного механизма электропроводности и туннелирования в широкозонных кристаллах в диапазоне низких температур. В ряде наших работ были исследованы спектры термостимулированных токов деполяризации, tgδ(ν,T), диэлектрической проницаемости и электропроводности кристаллов гидросульфатов кальция и меди, силикатов (талька, флогопита и мусковита) и гексагональных кристаллов α-$LiIO_3$. Они показали возможность туннелирования и трансляционной диффузии протонов. В настоящей статье при помощи инфракрасных спектров пропускания определена ширина запрещённой зоны. При помощи спектров поглощения проведено прямое доказательство наличия протонов, дефектов OH^-, H_3O^+, молекул адсорбированной и кристаллизационной воды в кристаллах, выращенных на обычной и на тяжёлой воде. Идентифицированы большинство линий инфракрасных спектров и в результате решена одна из фундаментальных проблем исследования низкотемпературного протонного транспорта в электроизоляционных и лазерных кристаллах.

Ключевые слова: инфракрасные спектры, запрещённая зона, термостимулированные токи, туннелирование, водородные связи, протонный транспорт.

INFRA-RED SPECTRA OF WIDE ZONE CRYSTALS WITH PROTON CONDUCTIVITY

Timokhin V.M.[1], Garmash V.M.[2], Tedgetov V.A.[2]

[1]*Admiral Ushakov State Maritime University », 353918, Novorossiysk, Krasnodar region,*
[2]*Federal State Educational Institution of Higher Professional Training «National University of Science and Technology «MISIS»», Moscow, Lenin avenue, 4, garmash1@mail.ru*

There is a problem of substantiation of proton-ionic mechanism of electroconductivity and tunneling in wide zone crystals in low temperature range. In some our works the spectra of thermostimulated currents of depolarization, tgδ(ν,T), dielectric permeability and electroconductivity of hydrosulphates of calcium and copper, silicates (talk, flogopite and muscovite) and α-$LiIO_3$ have been investigated. They showed the possibility of tunneling and transmissible diffusion of protons. In the present article the wide of forbidden zje has been determined with the help of infra-red spectra of emission. Direct proof of proton, proton defects OH^-, H_3O^+, adsorbed and crystallized water molecules presence in crystals, prepared on usual and heavy water, has been carried out with the help of infra-red spectra of absorbtion. The most part of infra-red spectra lines has been identified and as a result one of the fundamental problem of low temperature proton transport in electroinsulating and laser crystals has been worked out.

Key words: infra-red spectrum, restricted area, thermostimulated currents, tunneling, hydrogenous bonds, protonic transport.

Введение

Большинство известных протонных проводников можно условно разделить на три группы: высокотемпературные (T > 573К), среднетемпературные T=(573 – 373) К и низкотемпературные T=(373 – 77) К. Класс высокотемпературных протонных проводников представлен сложнооксидными соединениями со структурой перовскита ABO_3 (например, $LaScO_3$), а также цераты и цирконаты щелочноземельных металлов. Первая и вторая группы включают электролиты солей и исследованы довольно подробно, протонная проводимость которых в суперпротонных фазах при T = 460 К находится в пределах (10^{-3}–10^{-1}) Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ [10] и к настоящему времени круг таких объектов остаётся весьма немногочисленным.

Третья группа кристаллов в связи со сложностью эксперимента при низких температурах исследована менее подробно. В связи с этим безусловно актуальным является комплексное изучение электрических и оптических свойств этих материалов, исследование механизма диэлектрической релаксации и проводимости, особенностей протонного транспорта, туннельного эффекта, представляющих значительный интерес как для фундаментальных исследований, так и для обеспечения теоретического обоснования и разработки новых технологий и методов диагностики.

В качестве объектов исследований использовались кристаллы слюд флогопита $KMg_3[AlSi_3O_{10}](F,OH)_2$ и мусковита $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, а также оптические кристаллы иодата лития гексагональной модификации α - $LiIO_3$. Выбор этих объектов исследований был не случаен. Кристаллы иодата лития имеют уникальные оптические, электрические свойства и применяются в качестве удвоителя частоты коротковолнового излучения ряда полупроводниковых лазеров. Кристаллы флогопита и мусковита являются основой для изготовления электроизоляционных материалов типа миканита, микафолия, широко применяемые в качестве пазовой и витковой изоляции в генераторах и трансформаторах.

В работах [5,6,7] исследован механизм трансляционной диффузии и туннелирования протонов через кристаллическую решётку кристаллов. Для этого исследовались спектры термостимулированных токов деполяризации (ТСТД), проводимости, диэлектрических потерь tgδ(ν,T) и комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$ ряда кристаллов в интервале температур (77-400) К. Поэтому целью настоящей работы является прямое подтверждение существования протонов, протонных дефектов OH^-, H_3O^+ , молекул адсорбированной и кристаллографической воды при помощи исследования ИК-спектров пропускания и поглощения.

Методика эксперимента

Инфракрасные спектры иодата лития и силикатов исследовались на спектрофотометре UV-ViS-NiR Cary 5000 **(**фирмы Varian) (спектры пропускания) и на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v/S (фирмы BRUKER) (спектры поглощения). Для прямых разрешённых переходов вероятность перехода не зависит от энергии фотона [8]. С учётом этого коэффициент собственного поглощения для прямых разрешённых переходов выражается формулой

$$\alpha = A\left(h\nu - E_g\right)^{1/2} \quad h\nu > E_g \,, \tag{1}$$

где E_g- ширина запрещённой зоны, *A* – коэффициент, зависящий от концентрации и масс электрона и дырки. Следовательно, величина α^2 линейно зависит от энергии *hν*.

Продолжение этой прямой до пересечения с осью абсцисс позволяет определить ширину запрещённой зоны E_g по краю собственного поглощения методом линейной аппроксимации оптических спектров пропускания.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Вода, являющаяся основой водородной связи, представляет собой соединение, обладающее очень интенсивным поглощением в инфракрасной области спектра. Как известно [9], свободная молекула H_2O имеет три основных нормальных колебания, которым соответствуют частоты в см$^{-1}$: 1595 - деформационное колебание δ (крутильные, маятниковые и др.), 3654 - валентные (ν), при которых изменяются длины связей и 3700 см$^{-1}$ - либрационные (вращательные) колебания (γ). В силикатах обнаружены линии 1620 см$^{-1}$, (3630-3650) см$^{-1}$, (3700-3780) см$^{-1}$ [3], в иодате лития имеется полоса 1600 см$^{-1}$ [9] (рис. 1 - 5, табл.1, 2), что указывает на присутствие молекул воды в этих кристаллах.

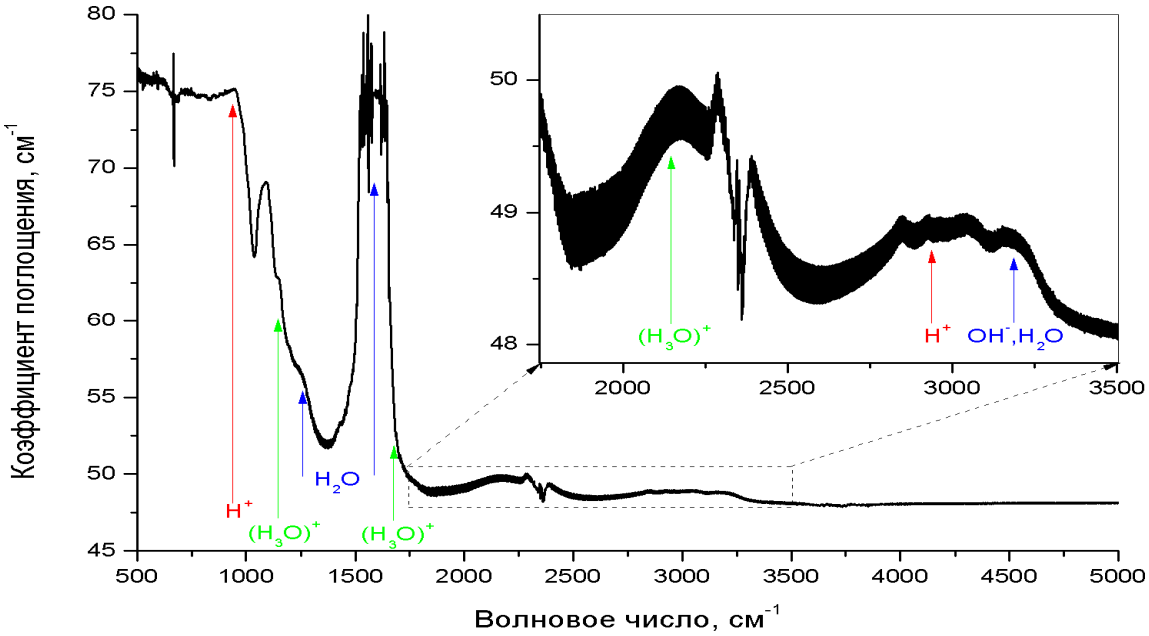

Рис.1. ИК-спектр поглощения кристаллов α-$LiIO_3$, выращенных на H_2O вдоль оси Z, с увеличенным длинноволновым фрагментом спектра

Ион гидроксония H_3O^+ был определен только в некоторых минералах и искусственных неорганических соединениях. В ряде сложных минералов присутствие гидроксония до сих пор допускалось только теоретически. В области деформационных колебаний H_3O^+ в силикатах и иодате лития наблюдается хорошо заметная полоса, частота её колеблется в пределах 1650 см$^{-1}$. Другое деформационное колебание иона H_3O^+ расположено вблизи (1120-1150) см$^{-1}$ [9]. В исследованных кристаллах эти полосы присутствуют у силикатов при 1120 см$^{-1}$ и у иодата лития (1150 см$^{-1}$), что лишний раз подтверждает наличие протонов в подвижной фазе и присутствие ионов гидроксония в исследованных кристаллах.

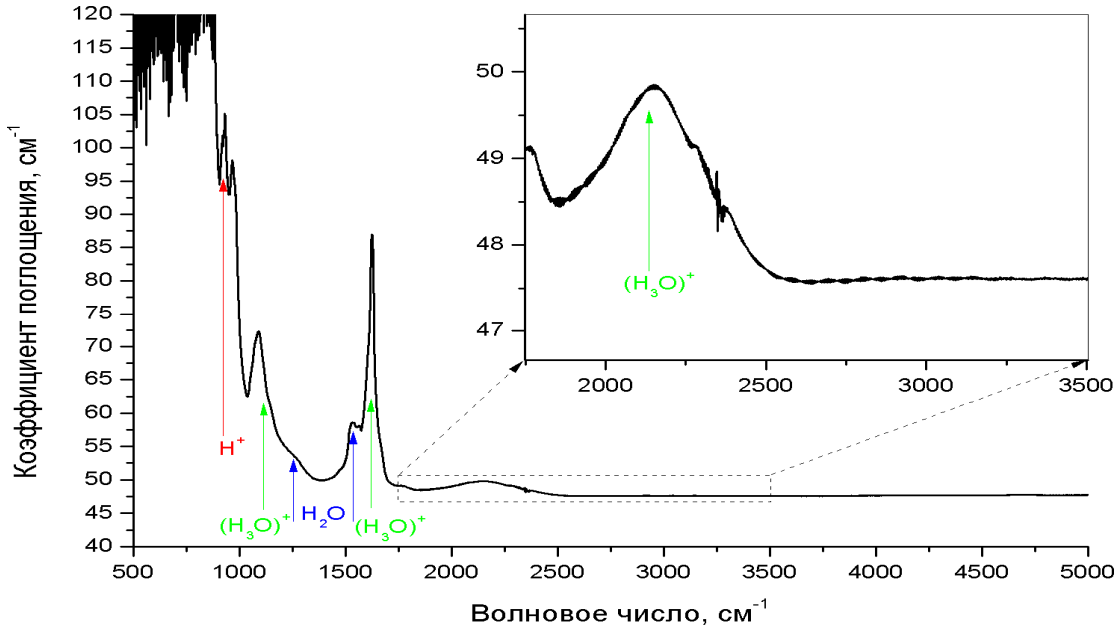

Рис.2. ИК-спектр поглощения кристаллов α-$LiIO_3$, выращенных на H_2O вдоль оси X, с увеличенным длинноволновым фрагментом спектра

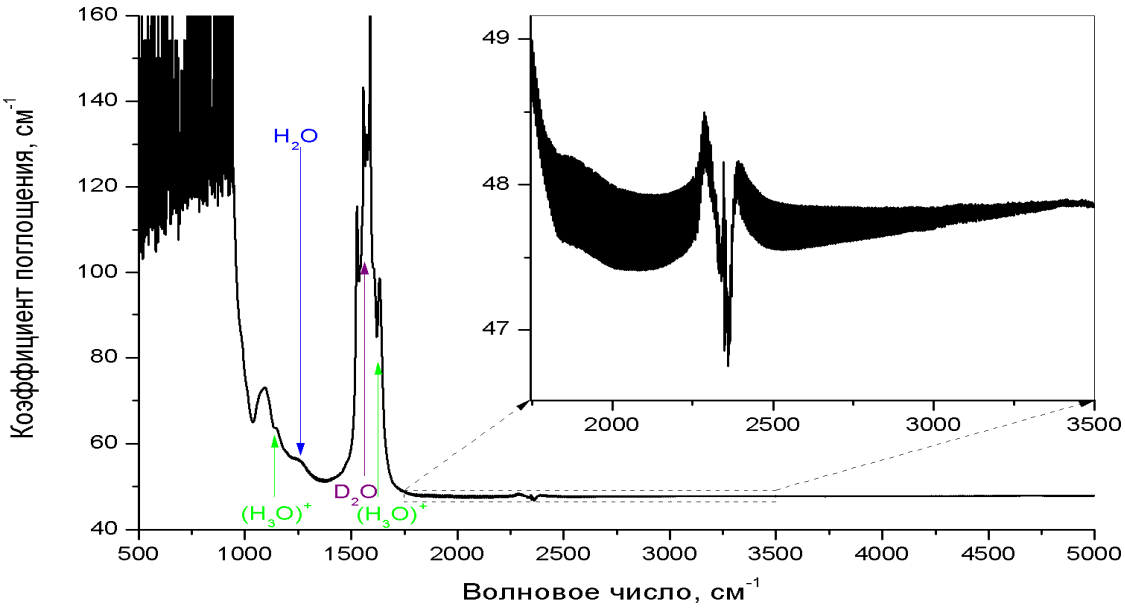

Рис.3. ИК- спектр поглощения кристаллов α-$LiIO_3$, выращенных на D_2O вдоль оси Z, с увеличенным длинноволновым фрагментом спектра

В кристаллах иодата лития, выращенных на D_2O, присутствует сильная линия 1580 $см^{-1}$, интенсивность которой в два раза превышает интенсивность такой же линии у кристаллов, выращенных на H_2O. Это однозначно свидетельствует о наличии центров поглощения, связанных с протонами и дейтронами. Как видно из таблицы 1 и рис. 1,2 в кристаллах иодата лития присутствуют центры поглощения, связанные с протонами, ионами H_3O^+, OH^- и молекулами воды, что подтверждает выводы, сделанные по спектрам ТСТД [4,7].

Известно, что слабая полоса поглощения в области 3400 нм свидетельствует о присутствии водорода [1,2], что соответствует волновому числу 2940 $см^{-1}$ и она присутствует толь-

ко на ИК-спектре иодата лития, выращенного на H_2O, вдоль оси шестого порядка C_6 (рис.1). А вдоль оси X и в кристаллах, выращенных на D_2O (рис.3) этой полосы нет, что подтверждает наличие анизотропии и трансляционной диффузии протонов вдоль оси C_6 в кристаллах, выращенных на H_2O. То есть эту полосу можно связать с протонными центрами поглощения. Рядом с ней находится полоса 3240 см$^{-1}$, которая возможно связана с колебаниями групп OH^- (ν) и молекул H_2O (межпакетной).

В таблице 1 приняты обозначения: H – кристалл выращен на H_2O, D – на D_2O, X – измерения проводились вдоль оси X, Z – вдоль оси Z. Деформационные колебания H_2O в кристаллах мусковита и флогопита наблюдаются и в области высоких частот (1800 см$^{-1}$). На ИК-спектрах (рис.4,5) видно, что для флогопита и мусковита полосы 1680 см$^{-1}$ и 1800 см$^{-1}$ перекрываются более интенсивной полосой с максимумом 1600 см$^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям OH-связи, и становятся асимметричными. У флогопита эти полосы заметно разделены.

Таблица 1

ИК-спектр поглощения кристаллов α-$LiIO_3$

№	Волновое число ν, см$^{-1}$	Энергия по спектру поглощения, эВ	Тип колебания
1	950 (HXZ)	0,11	H^+
2	1080 (HDXZ)	0,166	I-O
3	1150 (HDXZ)	0,143	H_3O^+(δ)
4	1260 (HDXZ)	0,157	H_2O(δ)
5	1580 (HDXZ)	0,20	H_2O, D_2O
6	1650(HDXZ)	0,22	H_3O^+(γ)
7	2100 (HXZ)	0,26	H_3O^+(γ)
8	2940 (HZ)	0,365	H^+
9	3240 (HZ)	0,40	OH^-(ν), H_2O (межпакетн.)

В области валентных колебаний OH-связи мусковит и флогопит дают заметную полосу с частотой в максимуме 3620 см$^{-1}$ и 3650 см$^{-1}$ (табл.2). Для воды полосы 3725 см$^{-1}$ и 3627 см$^{-1}$ отнесены к симметричному и антисимметричному колебаниям OH-группы, которые соответствуют линиям 3760 см$^{-1}$ и 3720 см$^{-1}$ у силикатов. Анализ полученных ИК-спектров флогопита и мусковита (табл.2) подтверждает наличие центров поглощения, связанных с ионными дефектами OH^-, H_3O^+ и молекулами H_2O.

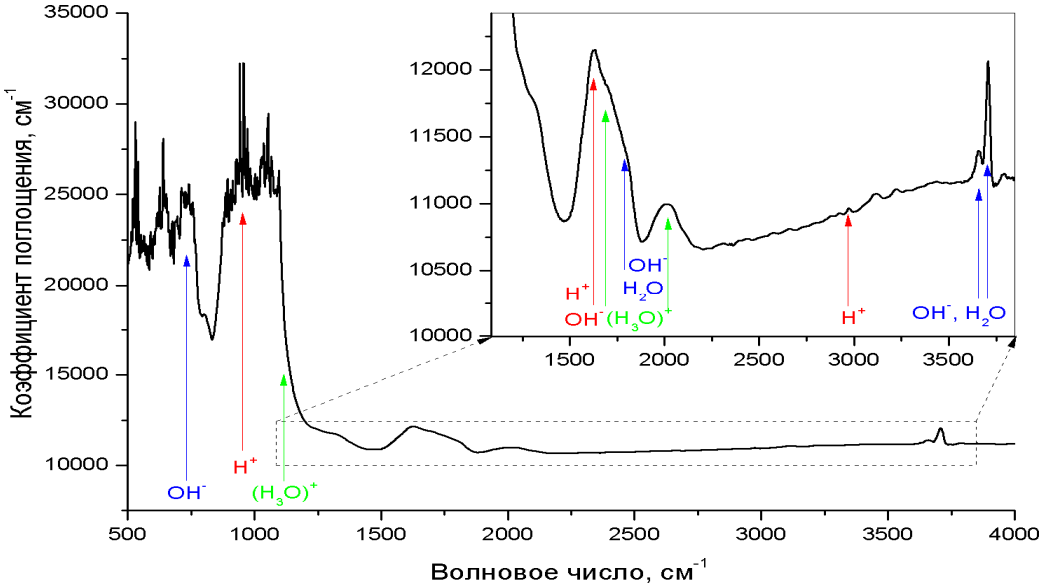

Рис.4. ИК-спектр поглощения кристаллов флогопита, с увеличенным длинноволновым фрагментом спектра

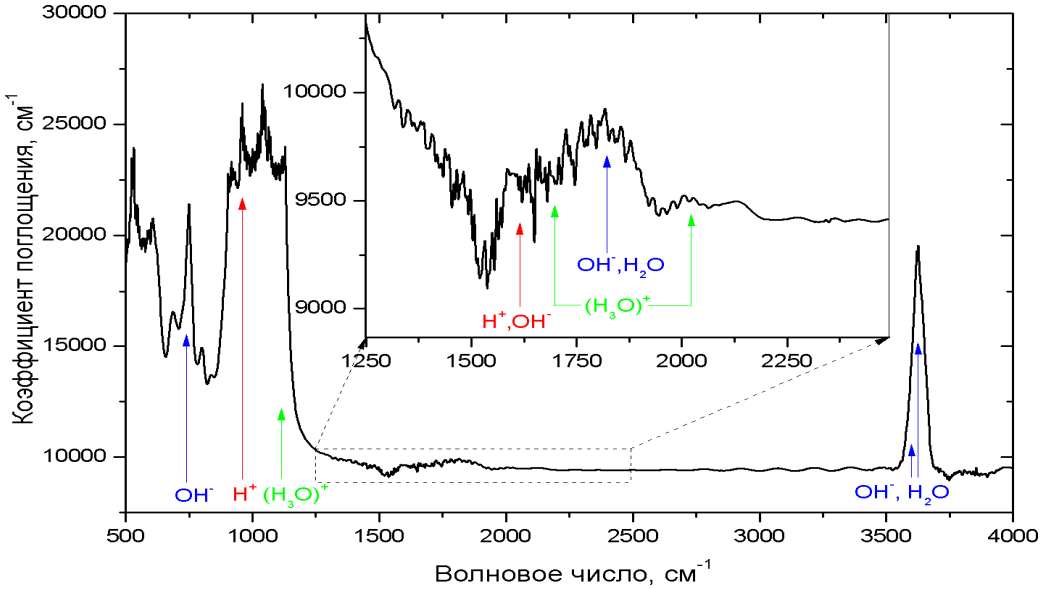

Рис.5. ИК- спектр поглощения кристаллов мусковита, с увеличенным длинноволновым фрагментом спектра

В результате колебаний соседних ионов SiO_4^{4-} может возникнуть такая ориентация, при которой потенциальный барьер сужается на несколько сотых долей нанометра и облегчается туннельный переход протона к этим ионам. Поэтому не исключено, что полосы 430 $см^{-1}$ и 610 $см^{-1}$ на ИК-спектре силикатов соответствуют не колебаниям Si-O в группе $[SiO_4]^{4-}$, а колебаниям Si-O-H в протонированном анионе $HSiO_4^{3-}$.

Все кристаллы содержат один общий характерный признак: во всех спектрах силикатов имеются две резкие полосы около 10 и 20 мкм [2,3,9] и являются характеристическими для групп $[SiO_4]^{4-}$, что соответствует волновым числам (833-1250) $см^{-1}$ и 540 $см^{-1}$, присут-

ствующим в изученных спектрах силикатов. Для слоистых силикатов мусковита и флогопита самыми сильными в структуре являются Si-O связи.

Таблица 2

ИК-спектр поглощения кристаллов мусковита и флогопита

	Мусковит		Флогопит		Тип колебания
№	Волновое число ν, $см^{-1}$	Энергия по ИК-спектру, эВ	Волновое число ν, $см^{-1}$	Энергия по ИК-спектру, эВ	
1	430	0,06	430	0,06	Si-O-H
2	540	0,07	540	0,07	Si-O
3	610	0,08	640	0,08	Si-O-H
4	750	0,09	730	0,09	$OH^-(\delta)$
5	950	0,11	950	0,11	H^+
6	1030	0,12	1050	0,12	Si-O
7	1120	0,14	1120	0,14	$H_3O^+(\delta)$
8	1600	0,20	1600	0,20	OH^-, H^+
9	1680	0,21	1680	0,21	H_3O^+
10	1800	0,22	1800	0,22	$H_2O(\delta)$(адсорб.), $OH(\delta)$
11	2020	0,25	2020	0,25	H_3O^+
12			2980	0,37	H^+
13	3620	0,45	3650	0,45	$OH^-(\nu)$, H_2O (межпакетн.)
14	3760	0,47	3720	0,46	$OH^-(\nu)$, H_2O(структурн.)

Слоистые силикаты обнаруживают одну интенсивную полосу в районе 1000 $см^{-1}$ (10мкм). Замещение Al на Mg вызывает смещение сильной полосы у мусковита до 1030$см^{-1}$, у флогопита до 1050 $см^{-1}$. У иодата лития также присутствуют достаточно интенсивные полосы 1080 $см^{-1}$, одинаковые как у кристаллов, выращенных на H_2O, так и на D_2O, что свидетельствует о наличии сильной связи I-O.

Расчёт ширины запрещённой зоны для монокристаллов α-$LiIO_3$ дал значение 4,38 эВ, для силикатов - 4,31 эВ, то есть все исследованные кристаллы являются широкозонными. Следовательно, для этих кристаллов можно исключить переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости при низких температурах. Для этого потребуется температура несколько тысяч градусов. Это подтверждает, что трансляционная диффузия и туннельный эффект при низких температурах (порядка 77-180 К) возможен только для протонов [5].

Заключение

Исследования ИК-спектров позволили определить ширину запрещённой зоны, идентифицировать спектры и подтвердили протонно-ионный механизм диэлектрической релаксации и электропроводности [4,7], обусловленный трансляционной диффузией и туннелированием протонов, ряда широкозонных кристаллов, имеющих широкое практическое приме-

нение. Полученные результаты позволили разработать ряд технологий и методов диагностики, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение, например:

- физические основы технологии получения и диагностики протонных проводников и полупроводников *n* и *p*-типов [6];
- метод диагностики температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах [5] и другие методы и технологии.

Таким образом, в работе решена одна из фундаментальных проблем исследования низкотемпературного протонного транспорта в электроизоляционных и лазерных кристаллах, что позволит в итоге обеспечить увеличение безопасности жизнедеятельности оборудования и обслуживающего персонала, а также снижение вероятности возникновения чрезвычайных ситуаций и аварий в промышленно-транспортных и особенно космических комплексах, где работы производятся в открытом космосе при низких температурах.

Список литературы

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.: МИСИС, 2000. – С. 275.
2. Бредихин В.Н., Дмитриенко Л.А., Киселёва Н.В. // Кристаллография. – 1982. – Т. 27. – Вып.5. – С. 928-931.
3. Плюснина И.И., Инфракрасные спектры силикатов. – М: МГУ, 1967. – 190 с.
4. Тимохин В.М. Механизм диэлектрической релаксации и протонная проводимость в наноструктуре α-$LiIO_3$ // Известия вузов. Физика. Томск. ТГУ. – 2009. – № 3. – С. 46-50.
5. Тимохин В.М. Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах // Патент России № 2347216. 2009. Бюл. №5.
6. Тимохин В.М. Способ получения протонной проводимости в кристаллах и электроизоляционных материалах // Патент России № 2360239. 2009. Бюл. № 18.
7. Тимохин В.М. Особенности протонного транспорта в широкозонных кристаллах // Прикладная физика. – 2012. – № 1. – С. 12-19.
8. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – С. 307.
9. Шишелова Т.И. Созинова Т.В. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах: Учебное пособие. – М.: Изд-во "Академия Естествознания", 2010. – 210 с.
10. Ярославцев А.Б., Котов В.Ю. // Изв. РАН. Сер. Хим. – 2002. – С.515.

Рецензенты:

Шеманин Валерий Геннадьевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой общенаучных дисциплин, Новороссийский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КубГТУ», г. Новороссийск.

Бублик Владимир Тимофеевич, д.ф.-м.н., профессор кафедры «Материаловедение полупроводников и диэлектриков», ФГОУ ВПО «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», г. Москва.

Криштоп Виктор Владимирович, д.ф.м.н., профессор, заведующий кафедрой «Физика», Дальневосточный государственный университет путей сообщения, г. Хабаровск, профессор Университета Kwangwoon University, Korea.