

УДК 537.226; 537.222.2; 621.315.61

## Особенности протонного транспорта в широкозонных кристаллах

В. М. Тимохин

*Существует проблема обоснования протонной релаксации и проводимости. На примере модельного кристалла льда, а также сульфатов, силикатов и иодатов доказана природа максимумов термостимулированных токов,  $\text{tg}\delta(\nu, T)$  и проводимости, объяснен механизм туннелирования и прыжковой диффузии протонов при низких температурах. Предложен механизм диэлектрической релаксации и протонного транспорта в кристаллах, на основе которого разработан ряд практических способов исследования и методов диагностики, защищенных патентами.*

PACS: 61.90.+d, 61.85.+p, 77.22.-d, 77.22.Ej, 77.22.Gm

*Ключевые слова:* протонный транспорт, термостимулированные токи, поляризация, туннелирование, протонная релаксация, водородные связи, люминесценция.

### Введение

Большинство известных протонных проводников можно условно разделить на три группы: высокотемпературные ( $T = 573$  К и выше), среднетемпературные ( $T = 573 - 423$  К) и низкотемпературные ( $T = 423 - 77$  К и ниже). Первая и вторая группы включают в основном электролиты солей и исследованы довольно подробно. В частности, протонная проводимость в суперпротонных фазах почти не отличается от проводимости расплавов этих солей и при  $T = 460$  К находится в пределах  $10^{-3} - 10^{-1}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [1]. Третья группа кристаллов в связи со сложностью экспериментов при низких температурах исследована недостаточно полно.

Методы легирования кристаллов в процессе их выращивания являются одним из перспективных методов синтеза кристаллов с заданными свойствами, но до сих пор не создано единой теории, позволяющей прогнозировать возможность получения таких материалов. В связи с этим, безусловно, актуальным является 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, методов диагностики и исследования материалов и создания основ промышленной технологии получения кристаллических и электротехнических материалов и изделий.

Широкое практическое применение электроизоляционных материалов на основе слюд мусковита и флогопита, онотского талька, стеатитовой керамики, а также использование иодата лития в лазерных технологиях послужило толчком для более тщательного их исследования, для предсказания поведения кристаллических и изоляционных материалов в экстремальных условиях. При температурах ниже 150 К термоактивационные процессы практически прекращаются и на них накладывается туннельный эффект частиц, в том числе в виде протонов, которые присутствуют либо в кристаллической решетке, либо в качестве примесей. Вопросы туннелирования особенно важны в криогенной технике, нанотехнологиях и физике сверхпроводников, однако в настоящее время недостаточно проработано теоретическое обоснование туннелирования протонов в изученных нами материалах и нет надежного метода определения температуры появления туннельного эффекта. Отсутствие единой теории и комплексного исследования механизмов диэлектрической релаксации и транспорта протонов имеет своим естественным результатом неполное использование ресурса оптических и электротехнических материалов, необоснованную их замену, отсутствие надежных технологий и методов диагностики материалов, работающих в экстремальных условиях.

Поэтому целью данной работы является выяснение механизма диэлектрической релаксации и транспорта протонов и их соединений на микроуровне, который был бы применим пусть не ко всем, но все-таки к большому ряду кристаллических материалов.

В связи с этими основными задачами исследования являются:

выяснение природы максимумов спектров термостимулированных токов деполяризации (ТСТД),

Тимохин Виктор Михайлович, доцент.  
Морская государственная академия им. адмирала Ф. Ф. Ушакова.  
Россия, 353918, г. Новороссийск, пр. Ленина, 93.  
Тел. 8 (918) 450-45-73. E-mail: t.v.m@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 25 августа 2011 г.

диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и комплексной диэлектрической проницаемости, удельной электрической проводимости и термостимулированной люминесценции (ТСЛ);

экспериментальное и теоретическое обоснование туннельного эффекта;

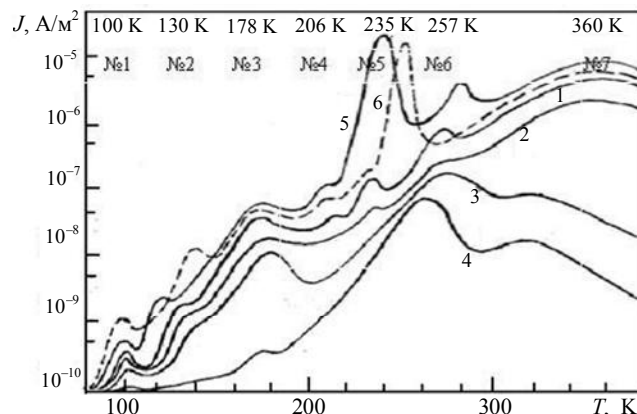
разработка механизма диэлектрической релаксации и проводимости в исследованных материалах.

### Методика и экспериментальная часть

Исследования проводились на многофункциональном устройстве и методике, описанной в [2]. Основные результаты по доказательству туннелирования и диффузии протонов получены с использованием методов исследования спектров ТСТД, спектров диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  и комплексной диэлектрической проницаемости, спектров удельной электрической проводимости, метода ТСЛ, метода дифференциально-термического анализа, рентгенофазового и химического анализов, а также элементов квантовой механики.

Для выяснения природы диэлектрической релаксации и проводимости были сняты температурные спектры ТСТД с различными значениями напряженности поляризующего поля  $E_p$ , температуры прокаливания  $T_{\text{пр}}$  и температуры поляризации  $T_p$ . Первые шесть максимумов имеют зависимости плотности тока  $j_m = f(E_p)$  и  $j_m = f(T_p)$ , соответствующие дипольной поляризации, поведение седьмого максимума соответствует образованию объемного заряда, включающего в основном протоны,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , т. е. дефекты и примесные ионы. Затем все материалы прокаливались при соответствующих температурах. При температуре прокаливания  $T_{\text{пр}} = 473$  К кристаллы

теряли адсорбированную воду и максимум 4 уменьшался на 1,5—2 порядка, тогда как амплитуда других максимумов почти не изменялась (рис. 1). Поэтому максимум 4 (см. таблицу) можно объяснить релаксацией молекул адсорбированной воды.



**Рис. 1. Зависимость плотности ТСТД флогопита от температуры прокаливания  $T_{\text{пр}}$  и легирования:**  
 1 — природный; 2 —  $T_{\text{пр}} = 673$  К; 3 —  $T_{\text{пр}} = 1073$  К;  
 4 —  $T_{\text{пр}} = 1373$  К; 5 — с примесью HCl, молярная концентрация раствора  $M = 7,4$  моль/л; 6 — с примесью  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $M = 5,6$  моль/л. Толщина образца 270 мкм,  $E_p = 8 \cdot 10^6$  В/м,  $T_p = 300$  К

При температуре прокаливания  $T_{\text{пр}} = 850$ — $1373$  К, соответствующей выходу молекул кристаллизационной воды, значительно уменьшается амплитуда максимума 3 (для талька и слюд более чем в 40 раз), следовательно, максимум 3 можно связать с релаксацией молекул кристаллизационной воды. Для выявления природы релаксации других максимумов была разработана методика, при которой активировались определенные типы дефектов в результате легирования в растворах HCl и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , где выдерживались длительное время (до 100 сут).

### Энергия активации по спектру ТСТД

Номер максимума	Онотский тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$		Флогопит $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{F},\text{OH}]_2$	
	$T_m, \text{K}$	$U_a, \text{эВ}$	$T_m, \text{K}$	$U_a, \text{эВ}$
1	86	$0,06 \pm 0,01$	100	$0,05 \pm 0,01$
2	112	$0,10 \pm 0,01$	130	$0,17 \pm 0,01$
3	180	$0,19 \pm 0,02$	178	$0,25 \pm 0,02$
4	206	$0,25 \pm 0,02$	206	$0,31 \pm 0,03$
5	230	$0,37 \pm 0,03$	235	$0,40 \pm 0,04$
6	251	$0,48 \pm 0,04$	260	$0,49 \pm 0,04$
7	305	$0,36 \pm 0,04$	360	$0,35 \pm 0,04$
	Сульфат кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;		Иодат лития $\alpha\text{-LiIO}_3$	
1	92	$0,06 \pm 0,01$	112	$0,08 \pm 0,01$
2	120	$0,11 \pm 0,01$	145	$0,15 \pm 0,01$
3	180	$0,24 \pm 0,02$	190	$0,32 \pm 0,03$
4	212	$0,36 \pm 0,03$	205	$0,35 \pm 0,03$
5	230	$0,41 \pm 0,04$	225	$0,45 \pm 0,04$
6	241	$0,60 \pm 0,06$	250	$0,62 \pm 0,06$
7	305	$0,38 \pm 0,04$	355	$0,48 \pm 0,04$

При этом у всех исследованных кристаллов, легированных HCl, максимум 2 (например, у талька  $T_m = 112$  К) смещался в область высоких температур, при этом в десятки раз увеличивалась его плотность ТСТД. Максимум 6, наоборот, сильно смещался в область низких температур (см. рис. 1). Причем с увеличением концентрации раствора HCl это смещение возрастало. После выдерживания образцов в растворах  $\text{NH}_4\text{OH}$  наблюдалась обратная картина, а именно, максимум 2 смещался в область низких температур, а максимум 6 — в область высоких температур.

При этом для кристаллов, выдержанных в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ , наблюдался значительный рост максимума 5 (в 50—90 раз), в то время как другие максимумы увеличивались в 1,5—2 раза. Для кристаллов, выдержанных в растворах HCl, этого не наблюдалось.

Следовательно, максимум 5 обусловлен релаксацией ионов  $\text{OH}^-$ . Это подтверждается и тем, что в ИК-спектрах гипса обнаружена полоса поглощения в области частот валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп ( $3200\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ ) с энергией активации  $0,41 \pm 0,04$  эВ, что хорошо совпадает с полученными данными.

Аналогичное смещение двух максимумов имеет место у хорошо исследованных кристаллов льда [3], для которого максимум 1 ТСТД связывается с релаксацией ионных дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  с энергией активации 0,1 эВ. Это хорошо совпадает с энергией активации максимума 2 изученных кристаллов. При легировании льда примесью HCl ион хлора замещает ион кислорода в молекуле воды, в результате чего освобождается один протон и концентрация ионных дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  возрастает, приводя также к увеличению его массы и энергии активации. Одновременно максимум 1 ТСТД льда смещался в область высоких температур, а максимум 2 — в область низких температур. Последний максимум ТСТД льда связывают с релаксацией  $L$ -дефектов (пустая водородная связь) и  $D$ -дефектов (дважды занятая водородная связь).

Более высокие значения энергии активации  $U$  максимума 6 для изученных кристаллов позволяют считать ответственными за его возникновение не  $L$ - и  $D$ -дефекты, как у льда ( $U = 0,25$  эВ), а комплексы, включающие вакансии лития или кислорода, т. е. "вакансия +  $L$ -дефект" ( $VL$ ) или "вакансия +  $D$ -дефект" ( $VD$ ). При образовании заряженных комплексов их заряд и масса будут больше, чем у  $L$ -дефекта. В результате их энергия активации будет выше, чем у  $L$ - или  $D$ -дефекта.

На основе данной методики разработан способ получения и диагностики проводников с протонной проводимостью [4]. При исследовании диэлектрических потерь было обнаружено, что для

сульфатов и силикатов смещение максимумов  $\text{tg}\delta$  к низким частотам прекращается при температурах ниже 150 К, а у иодата лития — ниже 175 К (рис. 2). Здесь время релаксации перестает зависеть от температуры, что свидетельствует о прекращении термоактивационных процессов и о проявлении туннельного эффекта протонов, что было обнаружено нами впервые у льда, а затем у всех исследованных материалов [5].

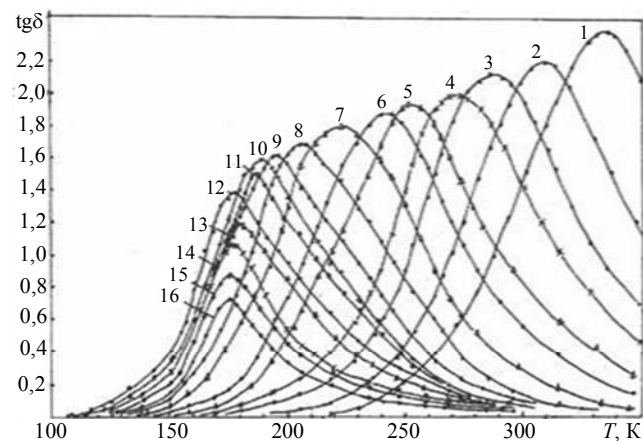


Рис. 2. Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  для монокристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  вдоль оси  $Z$  при частотах:

- 1 —  $10^6$  Гц; 2 —  $5 \cdot 10^5$  Гц; 3 —  $10^5$  Гц; 4 —  $5 \cdot 10^4$  Гц;  
5 —  $2 \cdot 10^4$  Гц; 6 —  $10^4$  Гц; 7 —  $5 \cdot 10^3$  Гц; 8 —  $2 \cdot 10^3$  Гц;  
9 —  $10^3$  Гц; 10 — 800 Гц; 11 — 500 Гц; 12 — 300 Гц;  
13 — 200 Гц; 14 — 100 Гц; 15 — 80 Гц; 16 — 50 Гц

В результате был разработан метод определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах [6]. На температурной зависимости  $\text{tg}\delta(\nu, T)$  обнаружено пять максимумов, которым соответствуют пять областей дисперсии  $\epsilon'$ , полученные для двух частот, а именно, 7 и 12 МГц. Максимум 1 спектра  $\text{tg}\delta(\nu, T)$  с энергией активации 0,03 эВ был обнаружен при  $T_m = 90$  К, что подтверждает наличие максимума 1 на спектре ТСТД как по температуре, так и по энергии активации. Комплексы  $VL$  дают весьма незначительный вклад в проводимость, что видно из спектров термостимулированной поляризации, а основную роль здесь играют  $\text{H}_3\text{O}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -дефекты, дающие, судя по энергии активации, два наклона графика удельной электрической проводимости  $\ln \gamma = f(10^3/T)$ . Максимум 1 спектра ТСТД обусловлен релаксацией протонированных анионов  $\text{HSO}_4^-$  (сульфаты),  $\text{HSiO}_4^{3-}$  (силикаты) или  $\text{HIO}_3^-$  (иодаты) за счет туннелирования протонов, а миграция дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  обусловлена эстафетным перемещением, т. е. прыжковой диффузией протонов по анионной подрешетке и сетке водородных связей. Поэтому при низких температурах проводимость в изученных диэлектриках будет носить протонно-ионный характер.

Исходя из существующей ионной теории электрической проводимости кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , невозможно объяснить ее рост при увеличении частоты. Наоборот, проводимость в этом случае должна падать, так как массивные ионы лития не могут колебаться с высокой частотой и обязательно возникнут их колебания в противофазе. Если же рассматривать протонную проводимость этих кристаллов, то очевидно, что с увеличением частоты вероятность перескока протонов между протонированными молекулами  $\text{HIO}_3$  увеличивается и проводимость растет, что подтверждается нашими экспериментами (рис. 3). Авторами получено, что при выращивании кристаллов с  $\text{pH} = 1,7$  концентрация атомов водорода в  $\alpha\text{-LiIO}_3$  имеет величину порядка 0,5 %, вполне достаточную для образования ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{HIO}_3$ .

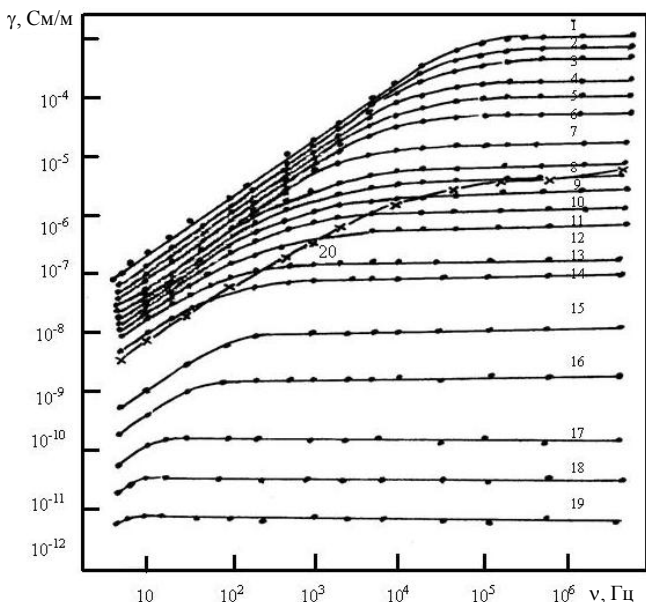


Рис. 3. Частотная зависимость удельной электрической проводимости  $\gamma$  для монокристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  вдоль оси Z при температурах:

- 1 — 297 К; 2 — 288 К; 3 — 282 К; 4 — 273 К; 5 — 265 К;
- 6 — 256 К; 7 — 248 К; 8 — 239 К; 9 — 234 К; 10 — 229 К;
- 11 — 223 К; 12 — 217 К; 13 — 206 К; 14 — 201 К;
- 15 — 183 К; 16 — 160 К; 17 — 142 К; 18 — 133 К; 19 — 125 К;
- кривая 20 для  $T = 297$  К (перпендикулярно оси Z)

При проверке предлагаемого механизма методом термостимулированной люминесценции из эксперимента выяснилось, что максимумы спектров ТСТД (см. рис. 1) и спектров термостимулированной люминесценции (ТСЛ) (рис. 4) иодата лития, полученной в результате облучения образцов рентгеновским излучением, точно совпадают по температуре, свидетельствуя о прямой связи термоактивационных и радиационных эффектов. Как известно, кристаллы с правильной решеткой практически не люминесцируют. Однако достаточно концентрации примесных атомов или ионов в количестве сотых долей процента для того, что-

бы вещество обладало люминесцентными свойствами. В данном случае этими ионами являются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , примесные молекулы воды и др. Как видно из эксперимента, люминесцируют как раз те дефекты, которые проявляются на спектрах ТСТД. Очевидно, что захват электрона возможен только подвижным дефектом, когда происходит его размораживание, т. е. при температуре появления максимума ТСТД.

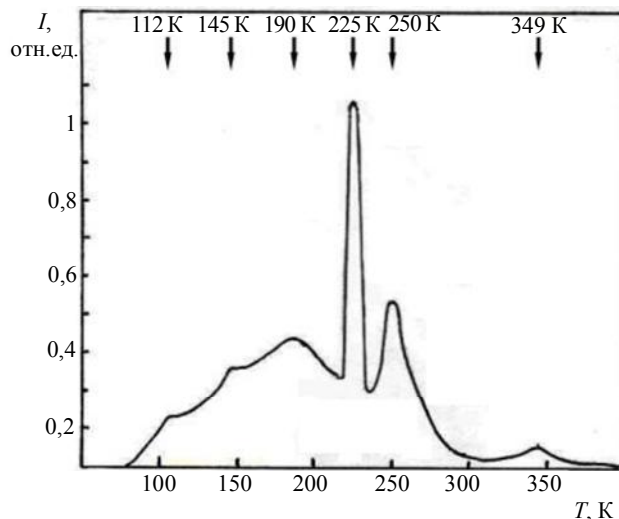


Рис. 4. Спектр ТСЛ кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$ :  $t_p = 1$  ч,  $U = 15$  кВ,  $T_p = 80$  К. Облучение производилось на рентгеновской установке УРС-2,0

Авторами экспериментально получено, что для кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  удельная электрическая проводимость вдоль оси Z при нагревании не совпадает со значениями, полученными при охлаждении того же образца, превышая ее почти на порядок в интервале температур от 170 до 350 К. Это отставание проводимости и может служить причиной появления отрицательного максимума ТСТД при  $T = 205$  К, а также "ложных" петель гистерезиса. Можно сказать и иначе: "ложные" петли гистерезиса могут служить причиной появления отрицательного максимума тока ТСД. Отставание проводимости можно объяснить только на основе протонного механизма.

На основании изложенных представлений механизм миграции дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  через кристалл за счет прыжковой диффузии протонов может быть представлен в виде шести этапов (рис. 5).

1. Образование дефекта  $\text{H}_3\text{O}^+$  в слое воды или за счет введения протоно-донорных примесей  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  или  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ .

2. Переход протона от иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  к аниону  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{SiO}_4^{4-}$ , образование протонированного аниона  $\text{HSO}_4^-$  или  $\text{HSiO}_4^{3-}$ , например,  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HSiO}_4^{3-}$ .

3. Переориентация протонированного аниона за счет перехода протона внутри него  $\text{HSiO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4\text{H}^{3-}$ .

4. Переход протона между ячейками анионной подрешетки, причем вновь образованный протонированный анион приобретает противоположную ориентацию  $\text{SiO}_4\text{H}^{3-} \rightarrow \text{HSiO}_4^{3-}$ .

5. Переориентация второго протонированного аниона в следующем слое  $\text{HSiO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4\text{H}^{3-}$ .

6. Переход протона к молекуле воды и образование дефекта  $\text{H}_3\text{O}^+$ , т. е.  $\text{SiO}_4\text{H}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+$ . Далее протон перескакивает к соседней молекуле воды и к следующему слою кристаллографической решетки.

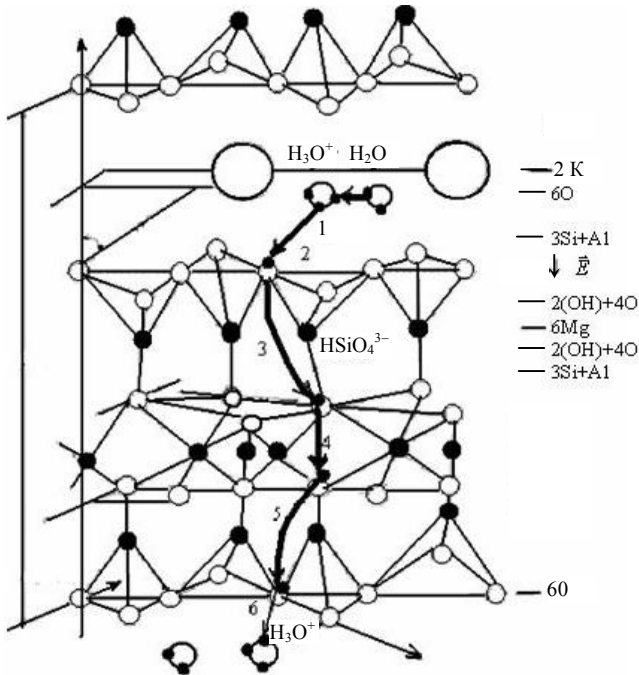


Рис. 5. Схема перемещения  $\text{H}_3\text{O}^+$  за счет поэтапных прыжков протона в кристаллах флогопита.

Стрелками показаны перемещения протона, цифрами — этапы его движения

В квантовой механике импульс микрочастиц  $p$  на участке  $d$  определяется с неопределенностью  $\Delta p \geq \hbar/d$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка. Это позволяет оценить неопределенность энергии  $E$  частицы в виде  $\Delta E = (\Delta p)^2/2m$ . Вероятность найти частицу на определенном участке внутри прямоугольного барьера шириной  $d$  пропорциональна квадрату волновой функции в этом месте. Следовательно, имеет смысл искать частицу на таком расстоянии от края барьера, где показатель экспоненты волновой функции равен единице. Тогда получим неравенство:

$$\left(\frac{\hbar}{d}\right)^2 \frac{1}{2m} < 4(U - E). \quad (1)$$

При высоте барьера  $U = 0,05$  эВ (из спектров ТСТД) энергия протонов  $E$  складывается из энергии теплового движения и энергии, полученной при поляризации материала. Энергия теплового движения при 150 К, когда начинает проявляться

туннельный эффект у силикатов, равна  $(3/2)kT = 0,014$  эВ. Если протон при поляризации получил только 7 % тепловой энергии, то  $E = (3/2)kT + 0,07 kT = (0,014 + 0,001)$  эВ = 0,015 эВ. В этом случае из неравенства (1), где для оценки, исходя из кристаллической структуры изученных кристаллов, принято значение  $d = 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$  м, а  $m$  — масса протона, получим численное неравенство в единицах эВ, а именно,  $0,0021 \leq 0,035$ . Другими словами, вероятность обнаружения протона внутри барьера не противоречит закону сохранения энергии. Известное решение уравнения Шредингера [7] позволяет оценить вероятность прохождения протоном потенциального барьера прямоугольной формы и шириной  $d$ , т. е. коэффициент прозрачности потенциального барьера в виде:

$$D = a^2 \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)d}\right),$$

где  $a \approx 2$ . В данном случае для коэффициента прозрачности получим  $D \approx 0,0011$ . Следовательно, через потенциальный барьер при  $T = 100$  К туннелируют ~ 0,11 % падающих на него протонов. Доля проходящих протонов резко возрастает с уменьшением энергии активации  $U$ . Например, при возможной энергии активации 0,03 эВ (из спектров  $\text{tg}\delta(\nu, T)$ ) имеем  $D = 5$  %. Реальная форма (отличная от прямоугольной) потенциального барьера существенной роли не играет, так как приведенные цифры оценочные. Тем не менее, видно, что возможные значения  $D$  обеспечивают вполне заметный туннельный эффект, если учесть достаточно большую концентрацию протоносодержащих дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и самих протонов (более  $10^{19} \text{ м}^{-3}$ ).

Опыт подтвердил, что сила тока для максимума 1 ТСТД (см. рис. 1) очень мала (на уровне  $10^{-15}$ — $10^{-14}$  А). Это достаточно убедительно доказывает протонную природу релаксации и электропроводности, обусловленных туннелированием и прыжковой диффузией протонов. Электронная составляющая проводимости в высокоомных диэлектриках пренебрежимо мала, так как ширина запрещенной зоны у них велика (порядка 4—6 эВ) и при низких температурах электроны не могут перейти в зону проводимости. Протоны согласно рассматриваемой модели совершают быстрые перескоки туда и обратно между двумя устойчивыми положениями вдоль водородной связи. В результате колебаний соседних ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  может возникнуть такая ориентация, при которой потенциальный барьер сужается и облегчается туннельный переход протона между этими ионами.

Автором исследована нелинейная теория спектров термостимулированных токов в сложных кристаллах с водородными связями [8], которая исследует

на наноровне кинетику процесса миграции протонов в квадратичном приближении по внешнему полю, что позволяет более строго рассмотреть процессы релаксации гетеро- и гомозарядов, а также туннельные переходы. Математическое моделирование, позволяющее исследовать эти процессы, строится на использовании нелинейного уравнения Фоккера—Планка

$$\frac{\partial \rho(\xi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \rho(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} - \theta \rho(\xi, \tau) - \gamma \frac{\partial}{\partial \xi} [\rho(\xi, \tau) \psi(\xi, \tau)], \quad (2)$$

решаемого совместно с уравнением Пуассона

$$\frac{\partial \psi(\xi, \tau)}{\partial \xi} = \chi \rho(\xi, \tau), \quad (3)$$

где используется разложение функций в ряды

$$\rho(\xi, \tau) = \sum_{n=0}^{+\infty} \rho_n(\xi, \tau) \gamma^n, \quad \psi(\xi, \tau) = \sum_{n=0}^{+\infty} \psi_n(\xi, \tau) \gamma^n. \quad (4)$$

В результате получено многочленное уравнение (5), позволяющее определять плотность тока термостимулированной деполяризации с учетом туннельного эффекта.

$$\begin{aligned} J(T) = & -\frac{4qa_1Na^2}{d\pi^2k} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \frac{1 + \exp\left(-\frac{1}{k}\right)}{\frac{\pi^2a^2(2n+1)^2}{d^2} + \frac{a^2}{k^2d^2}} \tau_{k4} \exp\left(-\tau_{k4} \frac{D}{a^2c}(T-T_0)\right) + \right. \\ & \left. + \frac{\left[1 + \exp\left(-\frac{1}{k}\right)\right] \tau_{k2} \exp\left(-\tau_{k2} \frac{D}{a^2c}(T-T_0)\right)}{\frac{\pi^2a^2(2n+1)^2}{d^2} + \frac{a^2}{k^2d^2}} \right\} - qA_1Nkd \left\{ kd\tau_{k4} \exp\left(-\tau_{k4} \frac{D}{a^2c}(T-T_0)\right) \times \right. \\ & \left. \times \left[ \frac{1-k^2}{k^2} \left( \exp\left(\frac{1}{k^2}\right) - 1 \right) + 1 \right] - \tau_{k2} \exp\left(-\tau_{k2} \frac{D}{a^2c}(T-T_0)\right) \left[ 1 - \frac{1+k}{k} \exp\left(-\frac{1}{k}\right) \right] \right\} + \\ & + \left( \frac{8aN_0}{\pi^2} + \frac{32a^2\delta_0q^3N_0^2\gamma B}{\pi^4\epsilon_0\epsilon} \cdot 2 - \frac{4a^2q\gamma^2N_0}{d} \right) \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{B_1}{(2n+1)^4} \left[ \frac{\frac{\pi^2a^2(2n+1)^2}{d^2} A_1 + \frac{N_0a^2q^2}{\epsilon_0\epsilon} B_1}{\frac{\pi^2a^2(2n+1)^2}{d^2} + \frac{N_0a^2q^2}{\epsilon_0\epsilon} \frac{B}{A}} \right] \times \\ & \times \exp\left\{ - \left[ \frac{\pi^2a_2(2n+1)^2}{d^2} A_1 + \frac{N_0a^2q^2}{\epsilon_0\epsilon} B_1 \right] \frac{T-T_0}{c} \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Все обозначения приведены в работе [8]. Выражение (5) хорошо совпадает с экспериментом при низких температурах (рис. 6), поскольку учитывает распределение гомо- и гетерозарядов и туннельные переходы при низких температурах, где они особенно заметны, но из-за сложности выражения возникают большие затруднения при его обработке и практическом применении.

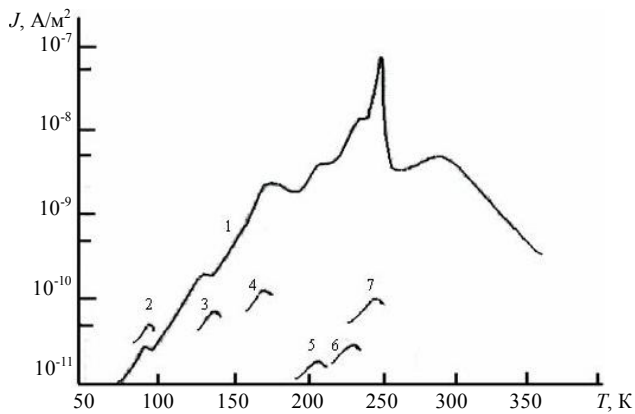


Рис. 6. Спектры ТСТД  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

1 — экспериментальный при  $E_n = 2 \cdot 10^5$  В/м,  $T_n = 300$  К,  $\beta = 2,5$  К/мин;  
2—7 — теоретические по формуле (5), данные из [8]

### Выводы

Из приведенных исследований видно, что спектры ТСЛ подтвердили наличие всех типов релаксаторов, существование которых мы доказали по спектрам ТСТД, электропроводности и  $\text{tg}\delta(\nu, T)$ , и, в итоге, объяснили механизм диэлектрической релаксации и протонного транспорта, в котором выявлены следующие особенности.

1. Показано, что чистой протонной проводимости, аналогичной электронной, не существует. Имеет место прыжковая диффузия протонов посредством как термоактивационных, так и туннельных переходов через кристаллическую решетку с последующим образованием и разрушением ионных дефектов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые являются ответственными за электрическую проводимость кристаллических материалов наравне с протонами. При этом происходит изменение ориентации протонированных ионов  $\text{HSiO}_4^{3-}$  (силикаты),  $\text{HSO}_4^{3-}$  (сульфаты),  $\text{HIO}_3^-$  (иодаты) за счет туннельных переходов протонов внутри этих ионов.

2. Впервые дано объяснение отрицательных токов ТСТД в кристаллах  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , основанное на существовании "ложных" петель гистерезиса электропроводности, и дано объяснение влияния анизотропии на спектры ТСТД. Обоснована природа спектров  $\text{tg}\delta(\nu, T)$ , удельной электропроводности и ТСТД ряда кристаллических материалов.

3. Теоретически и экспериментально показано существование туннельного эффекта для протонов в кристаллических материалах и разработана диагностика температуры его проявления. Впервые показано, что эта температура зависит как от типа кристалла, так и от температуры прокаливания, т. е. является характеристикой диэлектриков и полупроводников *n*-типа (с примесями типа  $\text{HCl}$ ) и *p*-типа (с примесями типа  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

4. Показано, что по спектру ТСТД можно предсказать, какие дефекты структуры и при какой температуре могут вызвать люминесценцию, что существенно упрощает диагностику лазерных кристаллов. Это весьма существенно, поскольку при контакте излучения с поверхностью кристалла происходит накопление напряжений даже при малой мощности, в частности, происходит растрескивание по плоскостям спайности или границам блоков, приводя к уменьшению лучевой прочности кристалла, росту плотности дислокаций и поглощению света в кристалле [9].

Таким образом, в работе решена одна из фундаментальных проблем исследования низкотемпературного протонного транспорта в электроизоляционных и оптических кристаллах.

### Литература

1. Симонов А. А. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 8. С.1477.
2. Тимохин В. М. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов / Пат. 2348045 РФ G 01 N 27/00 от 27.02.2009. Бюл. № 6.
3. Тимохин В. М. Диэлектрическая спектроскопия льда. // Изв. вузов. Сев.-Кавказ. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. РГУ. — Ростов-на-Дону. 2006. Ч. 2. С.102.
4. Тимохин В. М. Способ получения протонной проводимости в кристаллах и электроизоляционных материалах/ Пат. 2360239 РФ от 27.06.2009. Бюл. № 18.
5. Тимохин В. М. Диэлектрическая спектроскопия изоляционных и оптических материалов судовых машин и автоматики. — Новороссийск: РИО ФГОУ НГМА (Новорос. Гос. Морская Академия), 2005.
6. Тимохин В. М. Способ определения температуры появления туннельного эффекта в диэлектриках и электроизоляционных материалах/ Пат. 2347216 РФ от 20.02.2009. Бюл. № 5.
7. Штольский Э. В. Атомная физика. — М.: Наука, 1974. Т. 1.
8. Тонконогов М. П., Тимохин В. М., Исмаилов Ж. Т. и др. // Изв. вузов. Физика. — Томск. ТГУ. 2002. № 10. С. 76.
9. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. — М.: МИСиС, 2000.

## Peculiarities of the proton transport in widezone crystals

V. M. Timokhin

Admiral Ushakov Maritime State Academy, 93 Lenin av., Novorossiysk, 353918, Russia

E-mail: t.v.m@inbox.ru

*There is a problem of the proton relaxation and conductivity substantiation. On the examples of the model crystals of ice and sulphates, silicates and iodates, the nature of thermostimulated*

---

*currents maximums,  $\operatorname{tg}\delta(v,T)$  and conductivity has been proved and the tunneling and proton jumps diffusion mechanisms at low temperatures has been explained. The mechanism of the dielectric relaxation and proton transport in crystals has been suggested.*

PACS: 61.90.+d, 61.85.+p, 77.22.-d, 77.22.Ej, 77.22.Gm

*Keywords:* proton transport, thermostimulated currents, polarization, tunneling, proton relaxation, hydrogenous bonds, luminescence.

Bibliography — 9 references.

*Received August 25, 2011*