

Кафедра материаловедения полупроводников и диэлектриков

В.М. Тимохин

Физика диэлектриков

Термоактивационная и диэлектрическая
спектроскопия кристаллических материалов.
Протонный транспорт

Учебное пособие

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета



Москва 2013

УДК 621.315;621.317;537.226

T41

Рецензент

д-р физ.-мат. наук *В.Г. Костишин*

Тимохин, В.М.

T41 Физика диэлектриков : термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия кристаллических материалов. Протонный транспорт : учеб. пособие / В.М. Тимохин. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2013. – 258 с.

ISBN 978-5-87623-677-7

Учебное пособие содержит теоретические и экспериментальные исследования материалов, начиная с модельных кристаллов льда, гидросульфатов кальция и меди, до практически применяемых кристаллов онотского талька, слюды мусковита и флогопита, являющихся сырьём для изготовления электроизоляционных материалов. Подробно исследованы кристаллы иодата лития, применяемые в лазерных технологиях; туннельный эффект и механизм протонного транспорта и диэлектрической релаксации в условиях высоких и низких температур, в агрессивной среде и при воздействии ультразвуковых вибраций в высокочастотном электрическом поле. Разработана математическая модель и описаны новые методы диагностики и исследования кристаллических материалов.

Предназначено для подготовки магистров, аспирантов и дипломированных специалистов вузов по специальностям «Материаловедение и технология материалов», «Техническая физика», «Электроника и нанoeлектроника», а также для инженеров по эксплуатации энергетических установок, электрооборудования и средств автоматики. Содержит материал, который заинтересует инженеров-физиков и эксплуатационников.

УДК 621.315;621.317;537.226

ISBN 978-5-87623-677-7

© В.М. Тимохин, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
Введение.....	8
Список обозначений и сокращений.....	16
Глава 1. Анализ исследований протонного транспорта в материалах с водородными связями.....	17
1.1. Лёд как идеальная модель кристаллов с водородными связями. Диэлектрическая релаксация во льду.....	17
1.2. Дефекты кристаллической структуры льда.....	20
1.3. Диэлектрическая релаксация и проводимость кристаллогидратов и силикатов.....	29
1.4. Диэлектрическая релаксация и проводимость ионных кристаллов иодата лития.....	41
1.5. Структурные особенности и динамика протонов в кристаллах.....	46
Глава 2. Теоретические основы и методика эксперимента.....	51
2.1. Диэлектрические потери и диэлектрическая проницаемость.....	51
2.2. Термостимулированные токи поляризации и деполяризации.....	59
2.3. Методика расчета параметров дефектов по кривым ТСТД....	61
Определение концентрации заряда.....	61
2.4. Определение типа релаксационного процесса.....	65
2.5. Расчёт энергии активации при наложении релаксационных процессов.....	67
2.6. Методы и средства измерений параметров кристаллических и электроизоляционных материалов.....	68
2.6.1. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов.....	70
2.6.2. Электрическая схема и ошибки измерений.....	76
Глава 3. Протонно-ионный механизм диэлектрической релаксации и проводимости в кристаллогидратах и силикатах.....	82
3.1. Диэлектрическая релаксация и проводимость в кристаллах льда.....	82
3.2. Влияние условий поляризации на спектры ТСТД кристаллов.....	85
3.2.1. Спектры ТСТД онотского талька.....	89

3.2.2. Спектры ТСТД гидросульфата кальция	93
3.2.3. Спектры ТСТД гидросульфата меди	96
3.2.4. Спектры ТСТД кристаллов слюды (мусковита и флогопита).....	97
3.3. Диэлектрические потери и комплексная диэлектрическая проницаемость	101
3.4. Типы и параметры релаксаторов в кристаллогидратах и силикатах.....	112
3.5. Электропроводность и механизм диэлектрической релаксации. Транспорт протонов и туннельный эффект.....	117
3.5.1. Электропроводность и механизм диэлектрической релаксации.....	117
3.5.2. Транспорт и туннелирование протонов.....	120
Глава 4. Протонно-ионный механизм диэлектрической релаксации и проводимости в кристаллах α -LiIO ₃	136
4.1. Температурно-частотные зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ^* кристаллов α -LiIO ₃	139
4.2. Электрическая проводимость, термостимулированные токи деполяризации и термостимулированная люминесценция в кристаллах α -LiIO ₃ . Влияние анизотропии	144
4.3. Механизм трансляционной диффузии протонов в монокристаллах α -LiIO ₃	151
4.4. Инфракрасные спектры.....	159
4.5. ЯМР-спектры протонов в широкозонных кристаллах	170
Глава 5. Математическая модель материалов со слоистой кристаллографической структурой.....	175
5.1. Дифференциальные уравнения установления процесса поляризации	175
5.2. Уравнение для расчёта плотности ТСТД кристаллов со слоистой кристаллографической структурой	181
5.3. Нелинейная теория спектров термостимулированных токов в сложных кристаллах с водородными связями.....	186
5.3.1. Нелинейная модель протонной релаксации.....	187
5.3.2. Кинетика термодеполяризации при блокирующих электродах	189
5.4. Сравнение теоретических и экспериментальных спектров ТСТД.....	192
Глава 6. Пробой и Упрочнение кристаллических материалов.....	199
6.1. Вклад транспорта протонов в электрический пробой кристаллических материалов	199

6.2. Вклад транспорта протонов в электрическое упрочнение кристаллических материалов	204
Глава 7. Новые технологии и методы диагностики материалов с протонной проводимостью	206
7.1. Диагностика типа и концентрации дефектов в кристаллических материалах.....	206
7.2. Физические основы технологии получения и диагностики протонных проводников и полупроводников <i>n</i> - и <i>p</i> -типов	208
7.3. Действие ультразвука на параметры кристаллических материалов в переменном электрическом поле.....	210
Неразрушающая диагностика качества и готовности кристаллических материалов с протонной проводимостью.....	215
7.4. Термостимулированные токи деполяризации в электроизоляционных материалах на основе плёнок из полипропилена	222
Технология получения и диагностики полимеров с низкой температурой стеклования	228
7.5. Неразрушающий метод диагностики упрочнения электроизоляционных и кристаллических материалов с протонной проводимостью	230
7.6. Метод экологического мониторинга материалов с протонной проводимостью по определению щелочных и кислотных примесей	237
7.7. Диагностика температуры появления туннельного эффекта в кристаллических материалах с протонной проводимостью	241
7.8. Диагностика количества молекул кристаллизационной воды в кристаллогидратах	246
Заключение.....	251
Библиографический список	257

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основе книги лежат результаты экспериментальных и теоретических исследований, проведенных при непосредственном участии или под руководством автора. Приведен список литературы, где можно найти более подробную информацию по рассмотренным вопросам.

В первой главе рассмотрено состояние проблемы в настоящее время, проведен анализ существующих данных по методам исследования, диагностики и структуре кристаллических и электроизоляционных материалов. Обзор начинается с характеристики льда, как простейшего материала с водородными связями. Рассматриваются виды дефектов, имеющие место во льду, известные спектры термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) и диэлектрических потерь в этом материале. Приводятся проблемы, которые не были решены. Затем рассматриваются материалы с возрастающей сложностью кристаллической решётки: сульфаты кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, онотский тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, слюда мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$, а также слюда флогопит $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{F,OH}]_2$. Показаны известные результаты по исследованию протонной релаксации и диффузии протонов в этих материалах. Рассмотрены типы их кристаллических решёток и известные спектры ТСТД, в объяснении которых показаны существенные недоработки как в теории, так и в эксперименте. Далее приведены структурные особенности и поведение кристаллов гексагональной модификации иодата лития, широко применяемые в лазерных технологиях. В отличие от простейших кристаллов NaCl , LiI , KCl и других кристаллы иодата лития оказались слабо изученными.

Во второй главе описываются основы теории электропроводности, диэлектрических потерь и термостимулированных токов поляризации и деполяризации в кристаллических материалах. Даются основные характерные зависимости параметров диэлектрических материалов от частоты и температуры и методы их расчета; описание экспериментальной установки для измерения термостимулированных токов (ТСТ), удельной электрической проводимости, диэлектрических потерь, электрической емкости и диэлектрической проницаемости. Приводится расчет ошибок измерения всех параметров.

В третьей главе описываются экспериментальные данные по измерению ТСТ, ТСТД и удельной электрической проводимости как в модельных кристаллогидратах, так и в силикатах. Рассмотрен меха-

низм диэлектрической релаксации и электропроводности исследованных материалов. Показано влияние агрессивных сред и низких температур на спектры ТСТД. Оценивается вероятность туннелирования протонов на основе квантовой теории.

В четвёртой главе представлены экспериментальные спектры ТСТД, $\text{tg}\delta(\nu, T)$ и $\epsilon'(\nu, T)$ гексагональных кристаллов иодата лития. Сравниваются спектры ТСТД и термостимулированной люминесценции (ТСЛ), рассматривается механизм диэлектрической релаксации и транспорта протонов. Для подтверждения выводов, сделанных на основе электрических измерений, изучены инфракрасные спектры поглощения.

В пятой главе рассматривается математическая модель материалов со слоистой кристаллографической структурой. Приводится система дифференциальных уравнений, описывающих установление процесса релаксации как без учёта туннельных переходов, так и с учётом последних. Даются их решения и уравнения для расчета плотности термостимулированных токов для обоих случаев. Проводится сравнение с экспериментальными данными.

В шестой главе исследован и рассмотрен механизм влияния трансляционной диффузии протонов на пробой и электрическое упрочнение кристаллических и электроизоляционных материалов.

В седьмой главе приведены описания новых технологий и методов диагностики кристаллических, электроизоляционных и полимерных материалов, большинство из которых защищены патентами.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является результатом многолетних исследований автора, которые могут быть использованы при подготовке специалистов высокого уровня в области нанотехнологий и физики кристаллических и диэлектрических материалов. Уделено много внимания физической интерпретации результатов проведённых экспериментов. При этом особенно подчёркивается практическая значимость и прикладное значение этих исследований.

Актуальность и практическая значимость исследования связана с необходимостью более точного выяснения механизма диэлектрической релаксации и электропроводности, динамики процессов в твёрдых телах для определения состояния кристаллических и электро-технических материалов в процессе их изготовления и технической эксплуатации. Количество материалов как кристаллических, так и аморфных, в которых протонный транспорт играет основную роль, постоянно увеличивается. Скорость протекания процессов транспорта определяется подвижностью дефектов и их концентрацией. В большинстве водородсодержащих кристаллов атомы водорода занимают определённые кристаллографические позиции в структуре и образуют упорядоченную сетку водородных связей. Одномерные, двумерные или трехмерные сетки водородных связей объединяют структурные единицы соответственно в цепочки, слои или трехмерные структуры.

Большинство известных протонных проводников можно условно разделить на три группы: высокотемпературные ($T > 573$ К), среднетемпературные $T = 573...373$ К и низкотемпературные $T = 373...77$ К и ниже. Класс высокотемпературных протонных проводников представлен сложными оксидными соединениями со структурой перовскита ABO_3 (например, $LaScO_3$). Традиционными объектами исследования высокотемпературного протонного транспорта являются цераты и цирконаты щелочноземельных металлов, в которых вакансии кислорода задаются введением акцепторных примесей. Первая и вторая группы включают электролиты солей и исследованы довольно подробно. В частности, протонная проводимость в суперпротонных фазах почти не отличается от проводимости расплавов этих солей и при температуре $T = 460$ К находится в пределах $10^{-1}...10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$. Поскольку число незанятых кристаллографических кислородных вакансий может быть довольно большим, то концентрация протонных но-

сителей тока может быть достаточно высока. В конце 1990-х годов была показана возможность протонного транспорта в структурах криолита $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ и браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, и к настоящему времени круг таких объектов остаётся весьма немногочисленным.

Третья группа кристаллов в связи со сложностью эксперимента при низких температурах исследована ещё менее подробно. 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 и их поведение в экстремальных условиях. В связи с этим 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 протонного транспорта, так и для обеспечения теоретического обоснования и разработки новых технологий, нанотехнологий, методов диагностики и исследования материалов и создания основ промышленной технологии получения кристаллических и электротехнических материалов и изделий с заданными свойствами, работающих под действием различных внешних воздействий.

Параметры транспорта в таких материалах определяются особенностями кристаллической решётки материала, которые существенно зависят от внешних условий: температуры, влажности, давления, ультразвуковых вибраций и т.д. Отсутствие систематических исследований влияния указанных факторов на протонную проводимость ряда соединений обуславливает целый ряд принципиальных вопросов, связанных с механизмом протонного транспорта, состоянием протонов в кристаллах и поликристаллических образцах.

С другой стороны, область возможного практического применения твёрдых протонных проводников чрезвычайно широка и привлекательна по экономическим, экологическим и технологическим причинам. На основе протонных проводников уже созданы высокоэффективные топливные элементы, коэффициент полезного действия которых приближается к 100 %, электролизёры водяного пара, электрохимические сенсоры, электрохимические реакторы, электрохромные устройства. Очевидно, что самым безопасным и легко управляемым способом транспорта водорода является протонный перенос в твердотельных протонных проводниках. Проблемы разработки научных основ и технологии получения таких проводников являются в

настоящее время сдерживающими факторами технического использования водородного топлива и сенсорных материалов.

Большой интерес представляет исследование третьей группы низкотемпературных протонных проводников – соединений, обладающих высокой протонной проводимостью при температурах, близких к комнатной и ниже. Изучение протонной проводимости твёрдых тел при низких температурах помимо прикладных вопросов тесно связано с актуальными проблемами органической химии, биофизики и биологии. Низкотемпературные протонные проводники, как правило, обладают ионообменными свойствами.

Электроизоляционные материалы на основе кристаллов с водородными связями, а именно, слюды мусковит и флогопит, онотский тальк, стеатитовая керамика, полимерные материалы получили широкое практическое применение в качестве изоляции подводных кабелей, на атомных станциях, в судовых генераторах. Кристаллы иодата лития широко применяются в лазерных технологиях, оптоволоконных линиях связи и кабельном телевидении. Это и послужило толчком для более тщательного исследования этих материалов для предсказания поведения кристаллических и изоляционных материалов в экстремальных условиях – при низких и высоких температурах, звуковых и ультразвуковых вибрациях, в агрессивных средах, в высокочастотных электрических и электромагнитных полях. Такие условия часто создаются при эксплуатации таких судов, как танкеры, химовозы, сухогрузы, а также на береговых промышленных и химических предприятиях.

Целью данной работы является введение обучающихся в практический курс физики полупроводников и диэлектриков, изучение комплексного метода диэлектрической спектроскопии кристаллических и изоляционных материалов, а также экспериментальное и теоретическое исследование протонного транспорта в материалах со сложной кристаллической структурой, итогом которого предполагается разработка единого механизма диэлектрической релаксации и электрической проводимости. Важно и практическое применение физических методов исследования для контроля качества электрической изоляции и оптических кристаллов при изготовлении и в процессе эксплуатации. Это в конечном итоге обеспечит увеличение безопасности жизнедеятельности оборудования и обслуживающего персонала, а также снизит вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций и аварий в промышленно-транспортных комплексах, что предусмотрено Основными направлениями экономического развития РФ до 2020 г.

В настоящее время качество изоляции определяется в основном по проводимости при помощи мегаомметров. Поэтому совершенствование этих методов, создание новых видов неразрушающих диагностик и технологий является важнейшей задачей учёных и инженеров. В связи с тем, что кристаллическая структура этих материалов довольно сложная, сначала проводились исследования модельных или эталонных более простых кристаллов льда, гидросульфатов кальция и меди, которые подтвердили точность и широкие возможности новой экспериментальной установки. Лёд исследован достаточно подробно в работах группы М.П. Тонконогова (Караганда), группы А.В. Заретского, В.Е. Петренко (институт ФТТ, г. Черноголовка) и у ряда зарубежных авторов. Однако теоретические предположения о росте тока в слабелегированных кристаллах льда не были подтверждены экспериментально. Кроме того, спектр диэлектрических потерь получен в узком диапазоне температур 273...190 К. И только после отработки методики эксперимента была исследована вторая группа кристаллических и электроизоляционных материалов со сложной кристаллической структурой: онотский тальк $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$, кристаллические слоистые материалы слюда мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$ и слюда флогопит $KMg_3[AlSi_3O_{10}][F,OH]_2$, а также ионные кристаллы гексагональной модификации $\alpha-LiIO_3$ и полипропилен в диапазоне температур 77...373 К.

Иодат лития исследовался группой С.В. Богданова, К.И. Авдиенко, Б.И. Кидярова и др., А.А. Абрамовича, а также группой Ю.М. Поплавко и рядом зарубежных авторов, но исследовались в основном диэлектрические потери, которые являются малоинформативными. Группа М.С. Мецика, Л.А. Щербаченко и др. исследовала мусковит, но в спектре ТСТД обнаружили только четыре максимума. Причём ни один максимум не был связан с протонсодержащими дефектами, а объяснялся раскристаллизацией пленок. Нет объяснения наличия отрицательных токов, тем более что измерения проводились только до 190 К, т.е. выводы авторов о природе максимумов ТСТД в слюдах требуют серьезной доработки.

До настоящего времени не разработано единого подхода и комплексной методики исследований и не изучен механизм релаксации и диффузии протонов в материалах с водородной связью, не являющихся суперпротониками. В ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН исследован транспорт протонов по сетке водородных связей через кристаллы цеолитов вдоль слоёв воды, однако исследованные кристаллы и электроизоляционные материалы практически невозможно использовать вдоль плоскостей спайности из-за их хрупкости. Проблема

комплексного исследования слоистых кристаллических и электроизоляционных материалов до сих пор окончательно не решена.

Все исследованные материалы имеют одну общую характеристику – их кристаллические решётки в той или иной степени содержат водородные связи. Однако это не мешает создавать на их основе электроизоляционные материалы, например, миканит коллекторный КФП-1 – на основе флогопита, микафолий – на основе пластин мусковита, склеенных лаком, стеатитовый материал СПК-2 – на основе отожденного онотского талька, используемого для изготовления высоковольтной изоляции СНЦ и СК-1, которые используются для изготовления высокочастотных конденсаторов в радарх, передатчиках и др. Используют также тальконаполненные материалы из полипропилена. Миканиты, микафолии используются для изоляции коллекторов электрических машин, пазовой и витковой изоляции, статорных и роторных обмоток, поэтому возникла проблема исследования старения изоляции, разработки методов диагностики ее качества и сроков эксплуатации, их обоснованной замены.

В настоящее время развивается технология проводки судов при помощи лазерных створов, совершенствуются оптоволоконные линии связи, что послужило причиной для исследования лазерных кристаллов, таких как кристаллы гексагональной модификации иодата лития, в ряде случаев обладающих лучшими характеристиками, чем применяемые кристаллы ниобата лития, и значительно дешевле последних. При работе лазера кристаллы подвергаются воздействию мощного электромагнитного излучения, в результате чего в них образуются радиационные и ионные дефекты, что влияет на интенсивность излучения. В связи с этим необходима диагностика дефектов в материалах, работающих в условиях электромагнитного излучения и радиации, для обоснованной их замены. При использовании изоляционных материалов, в частности полимеров, при низких температурах они кристаллизуются и становятся хрупкими. В связи с этим необходимы новые технологии получения полимеров с низкой температурой стеклования.

В настоящее время диагностика и проверка качества материалов проводится либо очень долго (до 20 сут), либо с применением электрических напряжений, ведущих к возможному пробоя или создающих условия для последующего пробоя материала. Некоторые ГОСТы, например ГОСТ 12175–90, устарели и, на наш взгляд, требуют пересмотра или замены.

При разработке новых материалов необходимы более точные, дешёвые, экологически безопасные и простые в исполнении методы диагностики для быстрого анализа полученных материалов, что нельзя сказать о таких методах как рентгено-структурный или химический анализы. Разработанные в процессе работы над темой новые методы диагностики и исследования, как правило, в десятки раз дешевле, а в ряде случаев и быстрее существующих, что в целом при широком их применении даст серьёзный вклад в экономию проектно-сметных расходов при разработке новых материалов и средств, необходимых на их диагностику в процессе эксплуатации. В последние 20 лет резко возрос интерес к протонным проводникам и полупроводникам, но в основном на основе полимеров, керамики, нанопористых кристаллов, например, алюмосиликатов группы цеолитов с ультратонкими каналами диаметром 0,6 нм, бета-глинозём и др. В связи с этим актуальной остаётся проблема исследования диффузии протонов в других кристаллических и электроизоляционных материалах.

Глубокого комплексного исследования перечисленных материалов с использованием всех имеющихся физических методов до сих пор практически не проводилось. Так в одной из работ в журнале *Nature Materials* за 2008 г. делается вывод, что активное управление протонной проводимостью, очень похожее на транспорт ионов внутри клеточных мембран, до сих пор ждёт своей реализации, т.е. не запатентовано. А чтобы такой транспорт был эффективен, диаметры каналов не должны превышать 10 нм при достаточно высокой ионной силе раствора. Однако большинство материалов таких каналов не имеют. Поэтому здесь, видимо, логично говорить не о протонной проводимости, а о диффузии протонов вдоль плоской сетки водородных связей.

В большинстве материалов присутствуют молекулы воды в той или иной концентрации. Однако влияние как самих молекул, так и их производных (ионов H_3O^+ , OH^- , комплексов: вакансии с *L*- или *D*-дефектами) на релаксационные процессы, транспорт протонов и электрическую проводимость рассматриваются в основном в электролитах.

В настоящее время в связи с развитием нанотехнологий в ряде случаев требуется проводить диагностику состояния материалов на наноуровне. Однако все исследования и аппаратура на ремонтных и других предприятиях дают в основном макропараметры, не дающие информации о состоянии кристаллической решётки, наличии и видах дефектов, их концентрации и подвижности. Нет диагностик, позво-

ляющих при помощи нанопараметров определять концентрацию и вид агрессивной среды, в которой работает данный электроизоляционный материал или оптический прибор, дать информацию о старении изоляции или кристалла, их состоянии в процессе работы как в электромагнитных, так и ультразвуковых полях, а также в условиях высоких и низких температур. На предприятиях прекращены научные хоздоговорные работы по разработке более простых и надёжных методов исследований, нет взаимодействия с научными институтами, что требует вложения значительных финансовых средств. Это препятствует развитию отрасли и эффективному использованию новых методов диагностики.

В технике большое значение имеет упрочнение кристаллических и электроизоляционных материалов, но в настоящее время нет надёжной и простой диагностики упрочнения этих материалов. При изучении упрочнения при использовании пробоя нет возможности повторить эксперимент, так как для другого образца начальные условия будут отличаться на микроуровне за счёт дефектов кристаллической решётки и других нанопараметров. Контроль и определение упрочнения, особенно тонких материалов и плёнок, имеет большое значение при разработке кабелей и микросхем.

В настоящее время для определения количества молекул воды в формульной единице кристаллогидратов используют дорогостоящие рентгенофазовые или химические методы, экологически не самые безопасные. Для массовой проверки кристаллов необходимы простые, экологически безопасные, дешёвые методы, доступные для любой лаборатории.

При температурах ниже 150 К термоактивационные процессы практически прекращаются и на них накладывается туннельный эффект частиц, таких как протоны, присутствующие либо в кристаллической решётке, либо в качестве примесей. В.И. Гольданский сделал теоретический расчёт, согласно которому значительное туннелирование протонов водорода должно происходить только при температурах меньше 160 К в ферментах, которые проводят частицы под барьером, ускоряя реакции в миллионы раз. Туннелирование протонов – один из важнейших процессов в биохимии при изучении ДНК. Здесь особенно важно разработать единый механизм диэлектрической релаксации и диффузии на микроуровне, который был бы применим пусть не ко всем, но к большому ряду кристаллических и электроизоляционных материалов. Вопросы туннелирования особенно важны в криогенной технике, нанотехнологиях и физике сверх-

проводников, но в настоящее время не проработано теоретическое обоснование туннелирования протонов в изученных нами материалах и нет надёжного метода определения температуры появления туннельного эффекта.

До настоящего времени механизм диффузии протонов целенаправленно не исследовался для практического использования. Нам удалось на основе разработки механизма релаксации и диффузии протонов и методики их исследования разработать ряд диагностик и методов, имеющих практическое как фундаментальное, так и народнохозяйственное значение. Это указывает на то, что существует серьёзная научно-техническая проблема – отсутствие единой теории и комплексного исследования механизмов диэлектрической релаксации и диффузии протонов и как результат – неполное использование ресурса кристаллических и электротехнических материалов, необоснованная их замена, отсутствие надёжных технологий и методов диагностики материалов, работающих в экстремальных условиях.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ТСТ	– термостимулированные токи
ТСД	– термостимулированная деполяризация
ТСЛ	– термостимулированная люминесценция
ТСТД	– термостимулированные токи деполяризации
ТСТП	– термостимулированные токи поляризации
ТТДП	– токи термдеполяризации
ИК-спектр	– инфракрасный спектр
E_{Π}	– напряженность поляризующего электрического поля
T_{Π}	– температура поляризации
$T_{\Pi P}$	– температура прокаливания
$\operatorname{tg} \delta$	– тангенс угла диэлектрических потерь
ε^*	– комплексная диэлектрическая проницаемость
γ	– удельная электрическая проводимость
δ	– ширина потенциального барьера
P	– поляризованность
j	– плотность тока
a_0	– параметр кристалла
U	– энергия активации релаксации
W	– энергия активации проводимости
$M(\text{HCl})$	– молярная концентрация (раствора соляной кислоты)
k	– постоянная Больцмана
n	– концентрация дефектов
d	– толщина образца
t_{Π}	– время поляризации
μ	– подвижность носителей заряда
τ	– время релаксации
τ_0	– предэкспоненциальный множитель
ε_0	– электрическая постоянная
ε_c	– статическая диэлектрическая проницаемость
ε_{∞}	– безинерционная высокочастотная диэлектрическая проницаемость
β	– скорость нагрева образца
T_{\max}	– температура максимума
ω	– частотный фактор
P_s	– спонтанная поляризация
V	– анионная вакансия
VL	– комплекс вакансия + L -дефект
VD	– комплекс вакансия + D -дефект
ID	– комплекс междуузельная молекула + D -дефект
IL	– комплекс междуузельная молекула + L -дефект

Глава 1. АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В МАТЕРИАЛАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

1.1. Лёд как идеальная модель кристаллов с водородными связями. Диэлектрическая релаксация во льду

Большинство кристаллических и электроизоляционных материалов содержат в той или иной степени молекулы воды или дефекты, обусловленные присутствием воды в материале. Поэтому в качестве модельного кристалла, как это ни звучит странно, был выбран именно лёд.

В повседневной жизни мы часто встречаемся со льдом, но не задумываемся о его сущности. Для обычного человека лёд – это замерзшая вода и ничего более. Однако ученые давно исследуют лёд, как представителя кристаллов с водородными связями. Масса льда и снега на поверхности Земли достигает примерно $2,5 \cdot 10^{19}$ кг, что составляет $4 \cdot 10^{-4}$ % от массы Земли. Тем не менее лёд и снег оказывают огромное влияние на климат Земли. Это тот лёд, который сковывает радары и антенны судов, вызывает обледенение самолётов и судовых механизмов, портит микросхемы в электронных приборах и т.д.

Как известно, около 99 % льда и снега покрывают поверхность Антарктиды и Гренландии, 0,8 % приходится на долю вечной мерзлоты Приполярья, что в целом составляет 25 % площади поверхности Земли. Отсюда можно сделать вывод, что лёд, снег и вода являются веществами, формирующими поверхностный слой Земли, участвующими в образовании многих кристаллических структур. Поэтому фундаментальное исследование физических свойств льда было вызвано жизненной необходимостью. Впервые кристаллическая структура льда была доказана в 20-х годах прошлого века Брэггом и Барнзом при помощи рентгеноструктурного анализа. Кристаллографическая точечная группа симметрии – это точечная группа симметрии, которая описывает макросимметрию кристалла. Поскольку в кристаллах допустимы оси (поворотные и несобственного вращения) только 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков, из всего бесконечного числа точечных групп симметрии только 32 относятся к кристаллографическим. Угол между водородными связями в молекуле H_2O составляет

104°, но при образовании льда он увеличивается до 109°, причем молекулы воды в льде занимают тетраэдрические позиции.

В довольно широкой области температур и давлений возможно существование одиннадцати видов льда. Обычный лед относится к гексагональной сингонии и обозначается I_h , однако существует так называемый горячий лед – лед № 5, который по данным английского физика Бриджмена получается под давлением $2,06 \cdot 10^4$ атм. и остается твердым до температуры 76 °С. Лед № 5 плотнее обыкновенного, его плотность равна 1,2 г/см³, т.е. он должен тонуть в воде. Кристаллическая структура льда I_h разупорядочена по атомам водорода. Атомы кислорода образуют гексагональную решетку, пространственная группа $R \bar{6}_3/mmc$, параметры $a = 0,4514$ нм, $c = 0,7352$ нм (например, рис. 1.1). Во льду I_h каждая молекула H₂O окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, находящимися на одинаковых расстояниях от неё, равных 0,276 нм и размещённых в вершинах правильного тетраэдра.

Исследование свойств льда привело английских ученых Бернала и Фаулера в 1933 г. к довольно интересному объяснению максимальной плотности воды при +4 °С. Согласно их модели вода представляет собой смесь трех компонентов с различной кристаллической структурой: структурой льда, структурой кристаллического кварца и плотноупакованная структура обычной воды. При таянии льда его собственная структура разрушается и образуются две других структуры, имеющие большую плотность. При разрушении структуры льда водородные связи разрушаются не полностью. Какая-то их доля, по всей видимости, остается как и две другие структуры. С ростом температуры этот процесс развивается, что ведет к увеличению плотности, но при температуре выше +4 °С начинает преобладать рост объема за счет хаотического теплового движение молекул, что приводит к уменьшению плотности.

Молекула воды имеет устойчивую структуру. У атома кислорода и атомов водорода существуют обобщенные электроны, поэтому их электронные оболочки заполнены полностью. Эти ковалентные связи не разрываются даже при фазовых переходах воды в лед или пар. Водородные связи, связывающие эти молекулы воды в кристаллах льда, слабее ковалентных в 24 раза. Однако они играют важнейшую роль в жизни флоры и фауны Земли, например, в белках, нуклеиновых кислотах, биополимерах, в органических соединениях, кристаллах и др.



Рис. 1.1. Звёздчатый (гексагональный) кристалл льда

Водородные связи образуются в результате электростатического взаимодействия, поэтому атомы водорода лишены электронной оболочки и являются протонами, имеющими положительный заряд. Процесс образования водородной связи сопровождается установлением одного из протонов против атома кислорода, сближается с ним, в результате чего возникает электростатическое взаимодействие. Кроме того, при приближении двух молекул воды друг к другу их электронные оболочки деформируются и возникают дисперсионные силы притяжения. Если же электронные оболочки перекрываются, то возникают обменные силы отталкивания. В кристаллах льда длина водородной связи ($2,76 \text{ \AA}$) соответствует условию уравнивания электростатических и дисперсионных сил обменными силами отталкивания. Расположение протонов относительно атома кислорода подчиняется правилам Бернала–Фаулера:

1. Вблизи одного ядра атома кислорода всегда должны находиться два протона (совершенство молекул воды).
2. Одной водородной связи должен соответствовать только один протон (совершенство водородных связей).

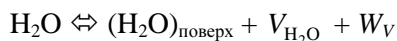
Эти правила были объяснены лауреатом Нобелевской премии Полингом из Калифорнии в 1935 г. в статистическом смысле. Статистическая модель считает положение протонов динамическим, т.е. протоны совершают быстрые перескоки туда и обратно между двумя устойчивыми положениями в водородной связи, значит постоянно возникают все новые конфигурации протонов. За одну секунду происходит до 10^4 таких колебаний протонов, что подтверждает неупо-

рядоченность кристаллов льда и как мы позже выясним всех кристаллов с водородными связями.

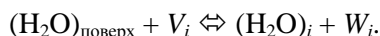
В 1959 г. Жаккар доказал, что электропроводность льда при понижении температуры уменьшается по экспоненциальному закону, также как у полупроводников. По величине электропроводность льда также соответствует полупроводникам.

1.2. Дефекты кристаллической структуры льда

Результаты измерений поглощения света в ультрафиолетовой области показали, что проводимость льда вызвана не электронами. Кроме того, диффузия атомов водорода и кислорода во льду осуществляется с одинаковым коэффициентом диффузии [1, 2], что указывает на перемещение целых молекул воды. Для объяснения этого факта необходимо предположить наличие как междоузельных молекул воды, так и вакансий H_2O . Свободная энергия кристаллов льда будет меньше, чем воды, поэтому избыток энергии выделится в виде скрытой теплоты кристаллизации. В процессе разупорядочивания кристалла образуются два типа дефектов:



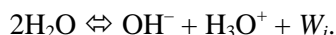
или



Концентрации обоих дефектов являются независимыми, если не учитывать перегруппировку окружающих вакансию V_i или $V_{\text{H}_2\text{O}}$ частиц, то величина энергии W_i будет равна теплоте испарения льда, т.е. 0,5 эВ, релаксация решетки вблизи вакансии может несколько уменьшить эту величину.

Таким образом можно считать, что вакансии играют большую роль при объяснении свойств как льда, так и других кристаллов с водородными связями, в частности диффузию атомов водорода и кислорода можно объяснить миграцией этих вакансий.

Для объяснения электрических свойств льда Бьеррум ввел дефекты ионизации и вращения. Первые возникают в результате смещения иона H^+ вдоль связи от одного иона кислорода к другому. В результате одна из молекул H_2O теряет ион водорода, соседняя приобретает его согласно реакции



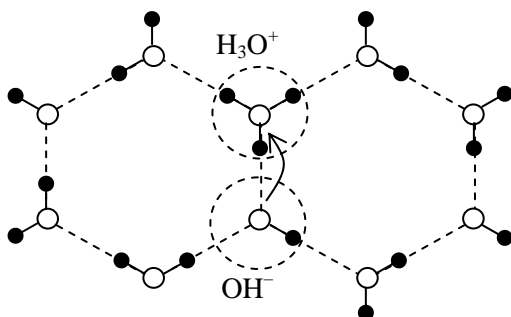


Рис. 1.2. Образование ионных дефектов

После первоначального смещения ионы OH^- и OH_3^+ продолжают занимать соседние положения. Разделение и дальнейшее перемещение образовавшихся зарядов может осуществляться путем последовательных аналогичных перемещений с участием ионов H^+ на других связях (рис. 1.2).

Группа Эйгена получила подвижность ионов H_3O^+ , т.е. скорость движения этих ионов при приложении электрического поля единичной напряженности, равную $0,075 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Это объясняется тем, что в кристаллах льда молекулы воды соединены совершенными водородными связями, вдоль которых легко перемещаются протоны. Наличие ионов в кристаллах противоречит первому правилу Бернала-Фаулера (нарушается совершенство молекул воды). Однако наличие электропроводности льда свидетельствует о существовании в кристаллах льда областей, где это правило нарушается, как и в случае с вакансиями или междоузельными молекулами, т.е. в кристаллах льда всегда присутствует определенное количество ионных дефектов, характеристики которых приведены в табл. 1.1 по данным [2].

Для протонсодержащих материалов характерной является ориентационная разупорядоченность, которая обусловлена тем, что протоны всегда должны иметь валентную связь с каким-нибудь электроотрицательным атомом и образуют водородную связь с ближайшим соседом. На линии водородной связи имеется два минимума, связанных с локализацией протонов у одного из атомов кислорода (рис. 1.3).

Второй тип дефектов может возникнуть в результате разупорядочения системы при вращении молекулы H_2O вокруг одной из связей. Вращение соседних молекул H_2O приводит к разделению связи на дважды занятые (D) (протоны присутствуют в обоих минимумах) и не занятые (L) (оба минимума пустые).

Характеристики ионизационных дефектов (при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Характеристика	Цифровые параметры
Концентрация ($n_+ = n_-$)	$8 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$
Энергия образования пары дефектов (энергия активации диссоциации)	0,98 эВ
Частота перескоков	$6 \cdot 10^{13}\text{ с}^{-1}$
Энергия активации перемещения	≈ 0
Подвижность ионов H_3O^+ (η_+)	$0,075\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Подвижность ионов OH^- (η_-)	$\eta_+/\eta_- = 10 \dots 100$

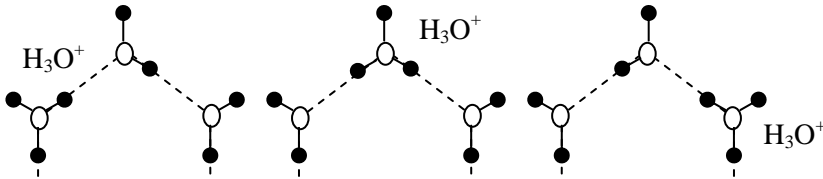
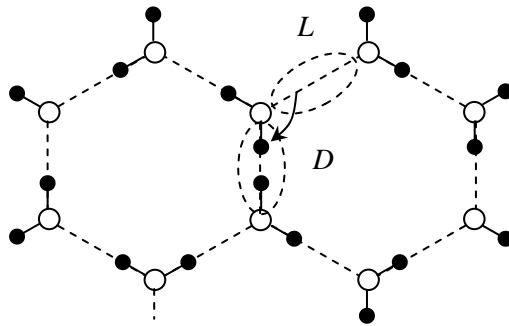
Рис. 1.3. Перемещение ионов H_3O^+ за счет перескоков протонов по водородным связям

Рис. 1.4. Образование ориентационных дефектов

Однако поворот отдельной молекулы H_2O не разрешен правилами Бернала–Фаулера, так как при повороте молекулы меняется и ориентация протонов, принадлежащих этой молекуле. В результате должны повернуться и все окружающие молекулы, связанные с первой водородными связями, но на это потребуются большая энергия, что невозможно.

Датский ученый Бьеррум [2] предложил существование участков в кристалле, где не выполняется второе правило Бернала–Фаулера, так называемые ориентационные дефекты (D и L) (рис. 1.4.). Пере-

скок протона на другую связь аналогичен повороту молекул H_2O на угол 120° . Таким образом L -дефект представляет собой протонную вакансию, а D -дефект – спаренные протоны на одной связи. Перемещение ориентационных дефектов при «повороте» молекул воды показана на рис. 1.5.

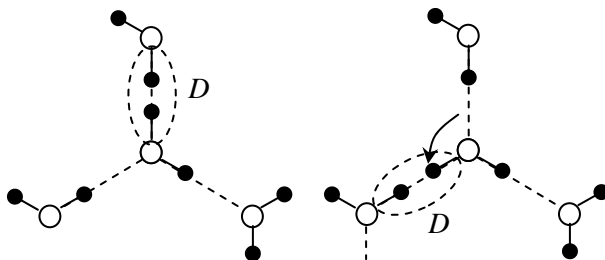


Рис. 1.5. Перемещение D -дефекта за счет поворота молекул H_2O

Таблица 1.2

Характеристики ориентационных дефектов (при -10°C)

Характеристика	Цифровые параметры
Концентрация n_D, n_L	$7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
Энергия образования	0,68 эВ
Частота перескоков	$2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$
Энергия активации перемещения	0,235 эВ
Подвижность L -дефектов (μ_L)	$2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Подвижность D -дефектов (μ_D)	$\mu_L/\mu_D \approx 1$

Ионизация, т.е. переход протона к соседней молекуле воды, приводит к образованию ионных или ионизационных заряженных дефектов, а вращение молекул воды приводит к образованию L - и D -дефектов. Из табл. 1.2 видно, что концентрация ориентационных дефектов гораздо больше концентрации ионизационных дефектов. Как показал эксперимент, это справедливо и для изученных нами кристаллов с водородными связями (тальк, гипс, медный купорос, слюда-флогопит и слюда-мусковит, иодат лития).

Ионизационные дефекты обладают зарядом $2e$. Ориентационные дефекты при поляризации получают заряд от $0,6e$ до $0,4...0,5e$.

Взаимодействие между ионизационными и ориентационными дефектами может привести к образованию комплексов типа (OH_3^+, L) или (OH^-, D) , что подтверждается в ряде работ. Кроме того возможно существование ассоциата между междоузельной молекулой I с D - или

L -дефектами ($I+D \rightleftharpoons ID$, $I+L \rightleftharpoons IL$). Благодаря образованию двух водородных связей энергия образования комплексов равна 0,5 эВ. При расчете энтальпии для льда показано, что комплекс VD образуется с большей вероятностью, чем D -дефект, что более вероятно для легированных кристаллов.

Таким образом можно считать, что кристаллы с водородными связями обладают обычными молекулярными дефектами (вакансиями и междоузельными частицами) и аномальными типами дефектов: ионизационными OH^- и OH_3^+ и ориентационными L и D . Как известно водородная связь осуществляется между атомами водорода H и атомами фтора F , хлора Cl , йода I , брома Br в веществах, молекулы которых содержат эти атомы.

Поскольку эти атомы обладают примерно одинаковым радиусом с атомом кислорода, логично предположить, что в решетке фтор (хлор) занимает место кислорода. Ион водорода, принадлежащий $\text{HF}(\text{HCl})$, образует нормальную связь, однако благодаря разнице в составе $\text{HF}(\text{HCl})$ и H_2O одна водородная связь не возникает (т.е. образуется L -дефект) (рис. 1.6.).

При больших концентрациях $\text{HF}(\text{HCl})$ концентрация H_3O^+ растет пропорционально $\sqrt{n_{\text{F}}}$ или $\sqrt{n_{\text{Cl}}}$, так как $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. При этом протон отходит от атома фтора к соседней молекуле воды и образуется дефект H_3O^+ , причем электропроводность по постоянному току возрастает, а диэлектрическая проницаемость уменьшается. Эксперименты подтвердили, что электропроводность чистого льда определяется концентрацией ионизационных дефектов H_3O^+ .

Параллельно с увеличением концентрации H_3O^+ растет и концентрация L -дефектов, следовательно, концентрация D -дефектов должна уменьшаться.

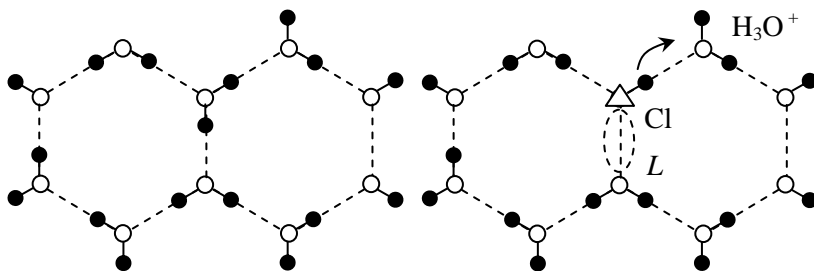


Рис. 1.6. Образование L -дефекта в кристаллах, легированных HCl

Можно сделать вывод, что значение диэлектрической проницаемости определяется концентрацией D -дефектов, так как поляризация обусловлена поворотом дипольных молекул H_2O . При добавлении примеси NH_4OH должны возникать противоположные дефекты: молекула NH_3 , замещающая H_2O , будет играть роль D -дефекта. Как и в случае добавления HCl , здесь могут возникать несколько структурных дефектов.

До настоящего времени не было единых данных по энергии активации L -дефектов даже для льда. По разным данным она изменяется от 0,235 эВ до 0,33 эВ. Нет также единства в исследовании электропроводности льда. Например, данные Н. Маэно (рис. 1.7) не согласуются с данными других авторов. Построение микроскопической теории поляризации во льду должно учитывать миграцию протонов по водородным связям и, как следствие, динамику ориентационных (L , D) и ионизационных (H_3O^+ , OH^-) дефектов структуры. Была составлена замкнутая система кинетических уравнений, описывающая протонную релаксацию в гексагональном льде. Кристалл льда представлялся в виде многослойной системы. Было показано [6], что уравнения

$$\frac{dN_{2i}^{\alpha}}{dt} = \left(\frac{dN_{2i}^{\alpha}}{dt} \right)^+ + \left(\frac{dN_{2i}^{\alpha}}{dt} \right)^-, \quad (1.1)$$

$$\frac{dN_{2i}^{\alpha*}}{dt} = \left(\frac{dN_{2i}^{\alpha*}}{dt} \right)^+ + \left(\frac{dN_{2i}^{\alpha*}}{dt} \right)^- \quad (1.2)$$

характеризуют перераспределение D - и L -дефектов в слоях под влиянием теплового движения и электрического поля. Прыжки дефектов сопровождаются изменением направления момента молекулы. Однако ионные дефекты и поле объемного заряда в этой теории не учитывались из-за математических сложностей, что снижает ее ценность. Выражение, связывающее энергию активации U и так называемый ориентационный вектор R , описывает миграцию ориентационных дефектов во льду. Установлена непротиворечивость классических представлений Бернала и Фаулера о структуре льда кинетическим явлениям, обусловленным миграцией протонов по водородным связям. Однако физический смысл ориентационного вектора дан не очень убедительно и требует дальнейшей доработки

$$\overline{RE} = \left(U^{\pm} - k \frac{T_{\max 1} T_{\max 2}}{T_{\max 1} - T_{\max 2}} \ln \frac{\beta_1 T_{\max 2}^2}{\beta_2 T_{\max 1}^2} \right). \quad (1.3)$$