

УДК 537.226; 537.222.2; 621.315.61

## Физические основы технологии получения и диагностики протонных проводников и полупроводников *n*- и *p*-типов

В.М. Тимохин

*В настоящее время растёт интерес к протонным проводникам и полупроводникам, поскольку самым безопасным и легко управляемым способом транспорта водорода является протонный перенос в твердотельных протонных проводниках. Достаточно полно исследован протонный транспорт в твёрдых электролитах, но диапазон исследованных кристаллических диэлектриков небольшой. Особенно актуальным представляется разработка способов получения и диагностики протонных проводников и полупроводников с заданными свойствами.*

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Jp

*Ключевые слова:* протонные проводники и полупроводники, термостимулированные токи, водородные связи, диагностика.

### Введение

В настоящее время растёт интерес к протонным проводникам и полупроводникам, поскольку самым безопасным и легко управляемым способом транспорта водорода является протонный перенос в твердотельных протонных проводниках. Достаточно полно исследован протонный транспорт в твёрдых электролитах, но диапазон исследованных кристаллических диэлектриков небольшой.

Актуальность и практическая значимость подобных исследований связана с необходимостью более точного выяснения механизма диэлектрической релаксации и электропроводности, динамики процессов в твёрдых телах для получения новых кристаллических и электротехнических материалов и определения их состояния в процессе изготовления и технической эксплуатации.

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, безусловно, актуальным является комплексное изучение электрических и оптических свойств этих материалов, исследование механизма диэлектрической релаксации и проводимости, особенностей протонного

транспорта и туннельного эффекта для их практического применения.

Решение этих задач представляет 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.

Область возможного практического применения кристаллических протонных проводников и полупроводников чрезвычайно широка и привлекательна по экономическим, экологическим и технологическим причинам. Очевидно, что самым безопасным и легко управляемым способом транспорта водорода является протонный перенос в твердотельных протонных проводниках и полупроводниках. Возникающие при этом проблемы разработки научных основ и технологии получения таких материалов являются в настоящее время сдерживающими факторами технического использования водородного топлива и сенсорных материалов.

Предлагаемая технология базируется на разработанной методике исследования и получения протонной проводимости, основанной на туннелировании и трансляционной (прыжковой) диффузии протонов в кристаллической решётке различных материалов, описанной в работах [1–4] и патенте [5].

Целью данного исследования является разработка физических основ технологии получения протонных проводников и полупроводников *n*-

Тимохин Виктор Михайлович, доцент.

Государственный морской университет имени 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 20 сентября 2013 г.

© Тимохин В.М., 2013

и *p*-типов, а также контроля их протонно-ионной проводимости.

**Методика и экспериментальная часть**

Экспериментальная установка и методика эксперимента подробно описаны в [6]. Технический результат, достигаемый в данной технологии получения и диагностики протонных проводников и полупроводников, заключается в создании избыточной концентрации протонов и протонных дефектов при легировании кристаллических материалов кислотами типа HCl, HI, HF или щелочами типа NH<sub>4</sub>OH и определении вида релаксаторов, их количества и величины энергии активации за счёт измерения термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) и удельной электрической проводимости. Материал выдерживается в растворах кислот или щелочей до получения нужной концентрации протонов, что контролируется по спектрам ТСТД.

Для получения спектров ТСТД образец термостатируется при определенной температуре, не превышающей температуру плавления, затем подключается источник питания, образец поляризуется и охлаждается до температуры *T*<sub>0</sub> (в нашем случае *T*<sub>0</sub> = 77 К), после этого источник питания отключается и подключается измерительный прибор (вольтметр-электрометр В7–30). При нагревании образца с постоянной скоростью снимается спектр ТСТД.

Для измерения удельной электропроводности образец термостатируется при определенной температуре, не превышающей температуру плавления, затем подключается источник питания и регистрирующий прибор и фиксируется спадание тока со временем, при этом по остаточному току определяется удельная электрическая проводимость  $\gamma$ .

Из зависимостей  $\ln \gamma = f(10^3/T)$ ,  $\ln \gamma = f(v)$  и спектров ТСТД делается вывод о том, что протонная проводимость образуется при перемещении протонов между слоями кристаллической решетки с образованием и миграцией дефектов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> при низких температурах и OH–дефектов при высоких температурах, а также за счёт переориентации протонированных анионов (например, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HIO<sub>3</sub> и др.), что выражается в увеличении удельной электрической проводимости при увеличении частоты, когда протонная проводимость преобладает над ионной. Это определяется при измерении ТСТД и удельной электрической проводимости чистого материала и материала, легированного примесями HCl, HI, HF, NH<sub>4</sub>OH и др., в результате чего образуются протонные проводники и полупроводники *n*- и *p*-типов.

Из рис. 1–3 для онотского талька Mg<sub>3</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>][OH]<sub>2</sub>, видно, что при увеличении концентрации HCl максимум № 2 смещается в область высоких температур, а максимум № 6 — в область низких температур. При наличии примеси NH<sub>4</sub>OH их смещение противоположно, что является характерным признаком кристаллов с водородными связями. Аналогичное смещение наблюдается и в легированных кристаллах гексагонального льда *I*<sub>h</sub> [7], гидросульфатов кальция CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (гипс) и меди CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (халькантит), слюдах мусковите KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>][OH]<sub>2</sub> и флогопите KMg<sub>3</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>][F, OH]<sub>2</sub>. Последние широко используются при изготовлении электроизоляционных материалов типа миканитов, микафолия, слюдопластов и др. Кроме того, интерес представляют и лазерные кристаллы иодата лития  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, имеющие такое же количество максимумов ТСТД, близкие энергии активации и довольно высокое значение электропроводности (рис. 4) [8].

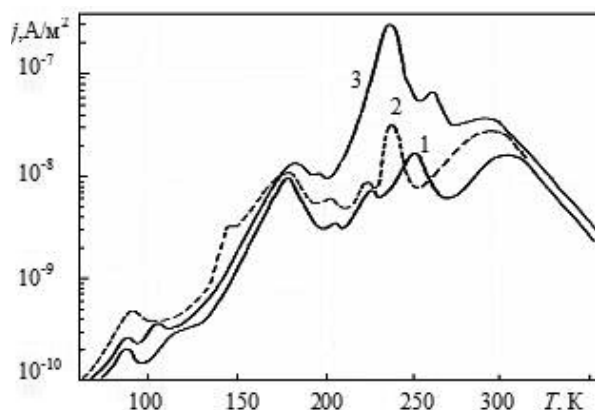


Рис. 1. Влияние легирования талька на спектр ТСТД: 1 – природный, 2 — с примесью HCl, *M* (раствора) = 7,4 моль/л, 3 — с примесью NH<sub>4</sub>OH, *M* (раствора) = 9,2 моль/л. *t*<sub>0</sub> = 105 суток, *E*<sub>н</sub> = 2·10<sup>5</sup> В/м, *T*<sub>н</sub> = 300 К.

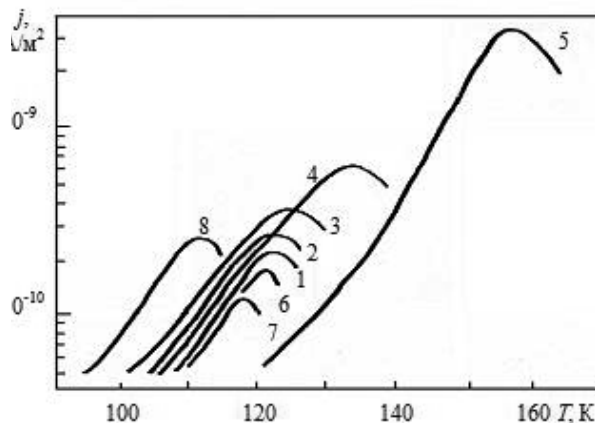


Рис. 2. Влияние легирования и прокаливания талька на величину и положение максимума 2 ТСТД: 1 – природный, 2 – *M* (раствора HCl) = 3,29 моль/л, 3 — *M* (HCl) = 4,93 моль/л, 4 — *M* (HCl) = 6,58 моль/л, 5 — *M* (HCl) = 8,15 моль/л, 6 — *T*<sub>нр</sub> = 750 °С, 7 — *T*<sub>нр</sub> = 1050 °С, 8 — *M* (раствора NH<sub>4</sub>OH) = 9,2 моль/л.

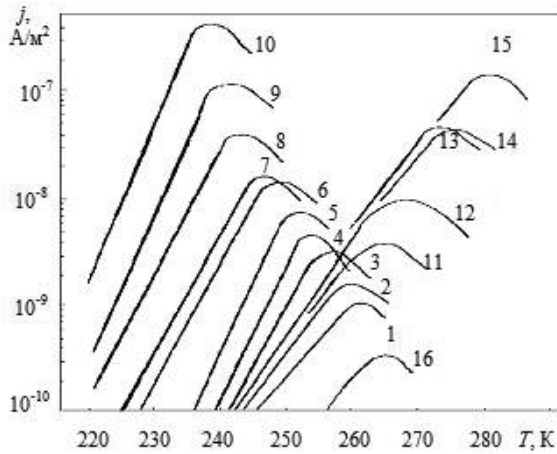


Рис. 3. Влияние легирования талька на величину и положение максимума в спектре ТСТД: 1 – природный, 2 –  $M$  (раствора  $HCl$ ) = 0,76 моль/л, 3–3,2 моль/л, 4–4,93 моль/л, 5–6,58 моль/л, 6–7,4 моль/л, 7–8,15 моль/л, 8–11,6 моль/л, 9–14,9 моль/л, 10–18,3 моль/л. Для образцов с  $NH_4OH$ : 11–5,6 моль/л, 12–9,2 моль/л, 13–15,5 моль/л, 14–16,4 моль/л, 15–21,4 моль/л, 16– прокаленный образец при  $T_{пр} = 750^\circ C$ .  $t_{офф} = 88$  суток.

Протонные проводники и полупроводники могут быть созданы как на базе электроизоляционных материалов типа слюды или талька, так и на базе кристаллов типа иодата лития.

Исследование спектров ТСТД [1–3] позволяет определить тип и концентрацию релаксаторов (табл. 1 и 2), ответственных за появление максимумов. Из табл. 2 видно, что концентрация комплексов  $VL$  в гидросульфате меди в 6 раз больше, чем в гидросульфате кальция. В то же время проводимость гидросульфата меди, как показал эксперимент, совпадает с проводимостью гидросульфата кальция. С другой стороны, хотя концентрация комплексов  $VL$  в мусковите и тальке соизмеримы, проводимость мусковита почти в 70 раз ниже, чем у талька ( $\gamma$ -талька =  $1,85 \cdot 10^{-11}$  См/м,  $\gamma$ -мусковита =  $2,7 \cdot 10^{-13}$  См/м). Следовательно, комплексы  $VL$  дают незначительный вклад в проводимость, а ос-

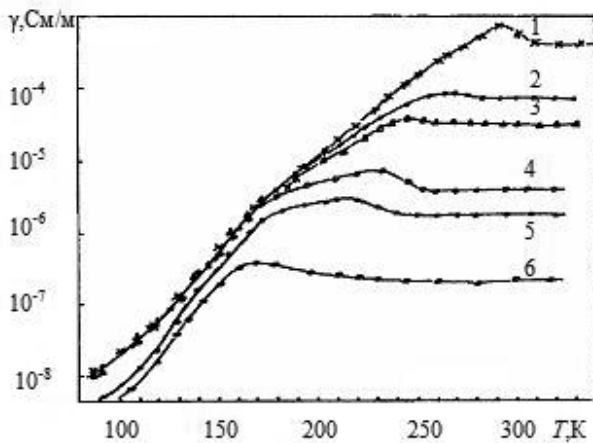


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электрической проводимости кристаллов  $\alpha - LiIO_3$  вдоль оси  $C_6$  для частот: 1– $10^5$  Гц; 2– $10^4$  Гц; 3– $5 \cdot 10^3$  Гц; 4– $10^3$  Гц; 5–500 Гц; 6–80 Гц

новную роль здесь играют  $H_3O^+$ - и  $OH^-$  — дефекты. Протоны в результате перескакивания с большой частотой от одной молекулы воды к другой и обратно вызывают появление ионов  $OH^-$  и  $H_3O^+$ . При этом происходит их раскачивание с частотой порядка  $10^4$  Гц.

Таким образом, в спектрах ТСТД исследованных материалов максимум № 1 ( $T = 86-105$  К) обусловлен релаксацией ионов  $SO_4^{2-}$  (в сульфатах),  $SiO_4^{2-}$  (в силикатах),  $IO_3^-$  (в иодатах) при изменении ориентации этих ионов за счёт перескоков протона между ионами кислорода посредством туннельного механизма [1, 5]. Максимум № 2 ( $T = 112-130$  К) обусловлен релаксацией ионов  $H_3O^+$ . Максимум № 3 ( $T = 180$  К) и максимум № 4 ( $T = 206$  К) объясняются релаксацией молекул адсорбированной и кристаллизационной воды. Максимум № 5 ( $T = 230$  К) обусловлен релаксацией ионов  $OH^-$ . Максимум № 6 ( $T = 241-260$  К) объясняется релаксацией комплексов  $VL$  (вакансия +  $L$ -дефект). Соответственно, максимум № 7 ( $T = 300$  К) связан с образованием объёмного заряда.

Здесь  $M$  ( $HCl$ ) молярная концентрация раствора  $HCl$ , в котором выдерживались образцы. Впервые показано, что при увеличении концентрации  $HCl$  температура появления туннельного эффекта уменьшается. Действительно, ион  $Cl^-$  замещает ион кислорода в молекуле воды, при этом увеличивается концентрация дефектов  $H_3O^+$  и процесс туннелирования затрудняется, так как за счёт кулоновского взаимодействия ионов  $Cl^-$  с ионами  $H_3O^+$  увеличивается энергия активации, т.е. увеличивается высота потенциального барьера. Это подтверждается и тем, что при увеличении концентрации  $HCl$  электропроводность растёт, а точка излома графика, т.е. начало туннельного эффекта, смещается к низким температурам, что позволяет также диагностировать температуру появления туннельного эффекта.

Для подтверждения сделанных выводов были исследованы инфракрасные спектры. ИК-спектры пропускания и поглощения исследовались на спектрофотометре UV–Vis–NiR Cary 5000 (фирмы Varian) и на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v/S (фирмы BRUKER). Анализ ИК-спектров поглощения показал наличие не только ионов гидроксония  $H_3O^+$  (линии  $1670-1700$   $cm^{-1}$ ) и гидроксила  $OH^-$  (линии  $1600-1620$   $cm^{-1}$ ), но и межпакетной и структурной (связанной) воды (линии  $1240$   $cm^{-1}$  у иодата лития,  $1350$ ,  $3630$  и  $3780$   $cm^{-1}$  у силикатов).

Полосы валентных колебаний иона  $H_3O^+$ , обнаруживаемые в интервале  $2100$   $cm^{-1}$ , отличаются очень большой шириной и незначительной интенсивностью. В исследованных кристаллах эти по-

Таблица 1

Концентрация дефектов в чистых кристаллах

Тип кристалла	$n(H_3O^+), 10^{18}, м^{-3}$	$n(OH^-), 10^{19}, м^{-3}$	$N(VL) 10^{20}, м^{-3}$
Халькантит	14,5	18,7	108
Гипс	6,0	15,5	18,2
Тальк	1,29	8,35	5,4
Мусковит	0,1	4,73	6,1

Таблица 2

Значения плотности ТСТД и концентрации дефектов  $H_3O^+$  в кристаллах талька

№	$M(HCl), моль/л$	$j_{sp}, 10^{-10}, А/м^2$	$n, 10^{18}, м^{-3}$
1	0	2,2	1,29
2	3,29	2,7	1,86
3	4,93	3,85	2,5
4	6,58	6,2	3,05
5	7,4	14,2	9,17
6	8,15	31	27,8

лосы присутствуют у силикатов  $2020 см^{-1}$  и у иодата лития  $2150 см^{-1}$  для кристаллов, выращенных на лёгкой воде (рис. 5). У кристаллов  $\alpha-LiIO_3$ , выращенных на тяжёлой воде  $D_2O$ , эта полоса отсутствует. Следовательно, в тяжёлой воде центр поглощения  $D_3O^+$  не образуется, что лишнее подтверждает наличие протонов в подвижной фазе и присутствие ионов гидроксония в исследованных кристаллах.

Известно, что слабая полоса поглощения в области  $3400 нм$  свидетельствует о присутствии водорода [10, 11]. Это соответствует волновому числу  $2940 см^{-1}$ , и эта полоса поглощения присутствует на ИК-спектре иодата лития, выращенного на  $H_2O$ , вдоль оси шестого порядка  $C_6$ .

Расчёт ширины запрещённой зоны по краю собственного поглощения методом линейной аппроксимации ИК-спектров пропускания для монокристаллов  $\alpha-LiIO_3$  дал значение  $4,38 эВ$ , а для силикатов (мусковит и флогопит) получено значение  $4,14 эВ$ . Следовательно, для широкозонных кристаллов, таких как силикаты и иодаты, можно исключить переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости при низких температурах,

поскольку здесь потребуется температура несколько тысяч градусов. Это подтверждает, что туннельный эффект при низких температурах (порядка  $77-180 К$ , где он наиболее заметен), возможен только для протонов.

Такие протонные проводники и полупроводники при температурах ( $300-350 К$ ) и достаточно высокой концентрации легирующей примеси имеют весьма высокую для диэлектриков электропроводность до  $10^{-4}-10^{-3} См\cdot м^{-1}$ , а в высокочастотных полях при частотах  $10^5-10^6 Гц$  она достигает значений более  $10^{-2} См\cdot м^{-1}$  (рис. 4). Безусловно, речь не идёт о суперпротониках с высокой проводимостью.

Таким образом, новая технология позволяет создавать диэлектрические материалы с заданной протонной проводимостью. При легировании материала примесями кислот типа  $HCl$  можно получить протонные полупроводники с преимущественной  $H^+$  и  $H_3O^+$  проводимостью (полупроводник  $p$ -типа). При легировании щелочами типа  $NH_4OH$  получим преимущественно  $OH^-$  проводимость (полупроводник  $n$ -типа). И наоборот, измерив ТСТД материала, работавшего в агрессивной протонсодержащей среде (например, кислотной, щелочной или минеральные удобрения и др.), можно определить, произошло ли обогащение материала протонами или иными дефектами или нет, т.е. диагностировать качество изоляции или оптического кристалла. По наклону графика удельной проводимости от обратной температуры, другими словами, по энергии активации, можно контролировать основной тип дефектов, отвечающих за проводимость ( $H_3O^+$  или  $OH^-$ ), а по спектрам ТСТД — концентрацию и вид среды (кислотная или щелочная) [9]. Если тип дефектов в данном материале известен, достаточно измерить удельную электропроводность.

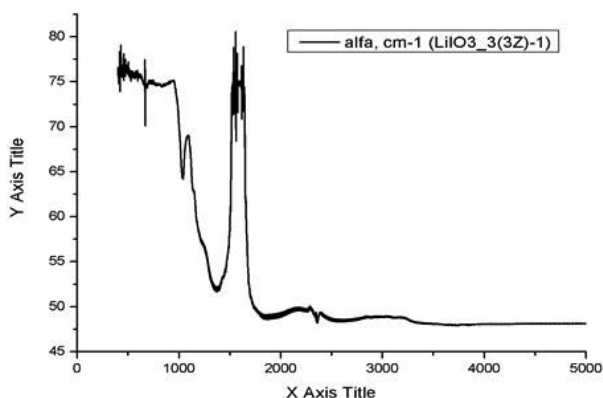


Рис. 5. ИК- спектр поглощения кристаллов  $\alpha-LiIO_3$  ( $H_2O$ ) вдоль оси шестого порядка  $C_6$ .

При изготовлении электротехнических материалов по данной технологии рекомендуется провести диагностику их электрического упрочнения [4].

### Заключение

Проведенные исследования показывают, что предлагаемая технология решает три задачи:

1 — фундаментальную, позволяющую пополнить научные знания о туннелировании и трансляционной диффузии протонов,

2 — практическую, позволяющую получить и диагностировать протонные проводники и полупроводники,

3 — экологическую, позволяющую определить вид агрессивной среды и концентрацию дефектов.

Разработанную технологию можно применить к более широкому кругу кристаллов, а также, например, для исследования проб льда, взятых в Антарктиде на любой глубине или пробы, взятые в местах падения отработанных модулей ракет. По содержанию и виду дефектов можно судить об экологической обстановке в данном регионе.

Полученная совокупность научно-технических результатов представляет собой решение актуальной научной и народно-хозяйственной проблемы, связанной как с фундаментальными, так и с техническими решениями, направленными на разработку методов диагностики и оптимизации параметров лазерных, электротехнических материалов и изделий, совершенствование существующих и создание новых оптических материалов, электрической изоляции и кабелей, обладающих высокой долговечностью, технологичностью, безопасностью в эксплуатации и низкой себестоимостью, внедрение которых внесёт существенный вклад в развитие науки, экономики

и обороноспособности страны, а также снижение риска техногенных катастроф.

### Литература

1. Тимохин В.М. // Успехи современного естествознания. 2010. № 3. С.134
2. Тимохин В.М. // Прикладная физика. 2012. № 1. С. 12.
3. Тимохин В.М. Протоно-ионная релаксация и проводимость в кристаллических материалах с водородной связью // Матер. Междунар. научно-практ. конф. «Efektivni nastroje modernich ved». Praha. Publishing House «Education and Science». 2012.
4. Тимохин В.М. // Прикладная физика. Москва. 2012. № 5. С. 31
5. Тимохин В.М. Способ получения протонной проводимости в кристаллах и электроизоляционных материалах / Патент РФ № 2360239 от 27.06.2009, Бюл. № 18.
6. Тимохин В.М. Многофункциональное устройство для исследования физико-технических характеристик полупроводников, диэлектриков и электроизоляционных материалов / Патент РФ № 2348045 от 27.02.2009, Бюл. № 6.
7. Тимохин В.М., Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия льда // Изв. вузов. Сев.— Кавказ. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. Проблемы водного транспорта. РГУ, Ростов-на-Дону, 2006. Ч. 2. С. 102
8. Тимохин В.М. Механизм электрической проводимости в лазерных монокристаллах  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> // Изв.вузов. Сев.— Кавказ. Регион. Техн.науки. Спецвыпуск. Проблемы водного транспорта. ЮФУ, Ростов-на-Дону. 2008. С.145
9. Тимохин В.М. Способ определения концентрации и вида релаксаторов в кристаллических материалах / Патент РФ № 2011123401А от 20.12.2012. Бюл. № 35.
10. Шишелова Т.И. Созинова Т.В. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах: Учебное пособие.— М.: Изд-во «Академия Естествознания», 2010.
11. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов.— М.: Изд. МГУ, 1967.

## Physical bases of receipt technology and diagnostics for the *n*- and *p*-types of protonic conductors and semiconductors

*V.M. Timokhin*

Admiral Ushakov State Maritime University  
93 Lenin av., Novorossiysk, Krasnodar Region, 353918, Russia  
E-mail: t.v.m@inbox.ru

*At the present time, the interest to protonic conductors and semi-conductors is increasing, so long as the very safe and lightly operated method of hydrogen transport is protonic transfer in solid state protonic conductors. Protonic transport in solid electrolytes is investigated sufficiently full, but the range of investigated crystalline dielectrics is not great. It seems that the elaboration of receipt methods and diagnostics of protonic conductors and semi-conductors with given properties is especially actual.*

PACS: 77.22.Ej, 77.22.Jp

*Keywords:* protonic conductors, semiconductors, thermostimulated currents, hydrogen bonds, diagnostics.

Bibliography — 11 references

*Received September 20, 2013*