

УДК 621.315

## Спектральная диагностика колебательных центров в кристаллах с водородными связями

© 2019 г. В. М. Тимохин<sup>1</sup>, В. М. Гармаш<sup>2</sup>, В. А. Теджетов<sup>3,§</sup><sup>1</sup> *Государственный морской университет имени адмирала Ф. Ф. Ушакова,  
просп. Ленина, д. 93, Новороссийск, 353900, Россия*<sup>2</sup> *Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,  
ул. Бутлерова, д. 15, Москва, 117342, Россия*<sup>3</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

**Аннотация.** При практическом применении кристаллов в оптоэлектронике и лазерной технике необходимо знать направления оптических осей и типов колебательных центров, что является актуальным и необходимым условием. Исследованы инфракрасные спектры пропускания и поглощения гексагональных кристаллов иодата лития  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, выращенных методом открытого испарения в растворах H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, а также природных пластинчатых кристаллов флогопита и мусковита моноклинной сингонии. По спектрам пропускания оценена ширина запрещенной зоны исследованных кристаллов. По спектрам поглощения определены энергия активации и длина волны колебательных центров, связанных с колебаниями протонов, ионов гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, протия H<sup>+</sup>, групп OH<sup>-</sup> и молекул HDO. Показана хорошая корреляция параметров инфракрасных спектров со спектрами термостимулированных токов деполяризации и спектров ядерно-магнитного резонанса. Рассмотрена возможность диагностики типов колебательных центров с помощью инфракрасных спектров, что также позволяет выяснить направление оптических осей. Полученные результаты позволяют использовать ИК-спектры для определения не только типов колебательных центров, но и наличия анизотропии кристаллической решетки исследуемых кристаллов.

**Ключевые слова:** диагностика, инфракрасные спектры, термостимулированные токи деполяризации, колебательные центры, протоны, оптические оси, анизотропия, ядерный магнитный резонанс

### Введение

В настоящее время актуальна проблема развития неразрушающих методов контроля качества лазерных и оптических кристаллов при изготовлении и исследовании новых кристаллических материалов. Такую диагностику можно отнести и к нанотехнологиям, так как исследование типов колебательных центров основано на изучении трансляционной диффузии наночастиц в наноструктуре кристаллов. Ранее диагностика типов колебательных центров проводилась по спектрам термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) [1]. Однако этот способ требует исследований при низких температурах 77—350 К, что усложняет процесс диагностики и занимает много времени. Предложенный в патенте [2] способ определения положения оптических осей в заведомо анизотропном кристалле оказался достаточно сложным. В работах [3—7] исследован механизм протонно-ионной проводимости и диэлектри-

ческой релаксации, который показал возможность транспорта и трансляционной диффузии протонов через кристаллическую решетку кристаллов с водородными связями в широком диапазоне температур с образованием различных колебательных центров.

В работе [5] исследованы высокотемпературные суперпротонные проводники на основе кристаллов гидросульфата цезия CsHSO<sub>4</sub>, в которой предполагают поворот всего аниона HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, что энергетически маловероятно. Изменение его ориентации происходит, скорее всего, за счет туннельного перехода протона между ионами кислорода внутри тетраэдра. Поэтому для прямого подтверждения существования трансляционной диффузии и туннелирования протонов вдоль определенных осей с образованием колебательных центров потребовались дополнительные исследования. В первую очередь необходимо было проверить являются ли исследованные кристаллы широкозонными, то есть является ли

**Тимохин Виктор Михайлович**<sup>1</sup> — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики, профессор ПАЕ, e-mail: t.v.m@inbox.ru; **Гармаш Владимир Михайлович**<sup>2</sup> — доктор техн. наук, профессор, e-mail: garmash1@mail.ru; **Теджетов Валентин Алексеевич**<sup>3,§</sup> — ведущий инженер-программист кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: Velmurad@yandex.ru

§ Автор для переписки

запрещенная зона достаточно широкой, чтобы исключить возможность перехода электронов в зону проводимости при низких температурах, а также проанализировать корреляцию результатов, полученных из инфракрасных (ИК) спектров, спектров ТСТД и спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Цель работы — рассмотрение возможности спектральной диагностики типов колебательных центров в кристаллах с водородными связями, а также повышение точности, экспрессности и достоверности определения типов колебательных центров и направления оптических осей на основе результатов исследования ИК-спектров.

### Образцы и методы исследования

С целью повышения точности, экспрессности и достоверности спектральной диагностики типов колебательных центров и оптических осей в кристаллах с водородными связями тщательно отполированные образцы помещают в ИК-спектрометр. Далее снимают ИК-спектры пропускания и поглощения, по которым определяют ширину запрещенной зоны для каждого кристалла. Затем выделяют протонную составляющую в колебательных центрах, а для каждой спектральной полосы, соответствующей определенному колебательному центру, оценивают энергию активации, длину волны и волновое число, по величине и наличию которых в данном направлении определяют типы колебательных центров, а также направление оптических осей. Поставленная цель достигается за счет применения современного оборудования, тщательного приготовления и полировки образцов, а также значительного сокращения времени исследования по сравнению с методикой, предложенной в работе [1]. Кроме того, предлагаемая диагностика позволяет определить является ли данный кристалл анизотропным.

В качестве объектов исследования использовали кристаллы иодата лития оптического качества  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> (гексагональной сингонии, точечная группа C<sub>6</sub>), выращенные методом открытого испарения в растворах H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O, а также природные пластинчатые кристаллы слюд флогопита KMg<sub>3</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> и мусковита KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> (моноклинной сингонии, точечная группа 2/m — призматическая). Выбор этих объектов исследования был не случаен, так как все они обладают водородными связями. Кристаллы иодата лития обладают уникальными оптическими, электрическими и пьезоэлектрическими свойствами и применяются в качестве удвоителя частоты коротковолнового излучения ряда полупроводниковых лазеров и в оптоэлектронике. Пластинчатые кристаллы слюды флогопита и мусковита являются основой для изготовления электроизоляционных материалов типа микален-

ты, миканита, микафолия, слюдопластов, широко применяемых в качестве пазовой и витковой изоляции в генераторах и трансформаторах, а также в микроэлектронике. Поэтому исследование этих кристаллов как представителей групп иодатов и силикатов является актуальным и своевременным, так как при конкретном их применении необходимо знание направления оптических осей и типов колебательных центров.

Кристаллы  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> пластинчатой формы были вырезаны алмазным диском на станке Okamoto из центральной части пирамиды роста при охлаждении глицерином. Пластины толщиной 0,5—1 мм шлифовали вручную на шлифовальных стеклах с использованием суспензии шлифовальных порошков с глицерином. Параллельность сторон достигалась с точностью 0,1 мкм. Образцы полировали пастой Гойя. Кристаллы слюд мусковита и флогопита природного происхождения толщиной 5—10 мкм отделяли из крупной друзы кристаллов. Чистота образцов иодата лития, мусковита и флогопита подтверждена при помощи микроскопа и по спектрам пропускания, которые демонстрируют стабильно высокое пропускание в диапазоне длин волн 500—3000 нм (для  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>), и 500—3200 нм (для мусковита и флогопита).

Значения коэффициента поглощения максимальны в направлении главной оптической оси Z(C<sub>6</sub>) или [0001] и минимальны в направлении оси X, перпендикулярной к ней. ИК-спектры пропускания исследовали на спектрофотометре UV-ViS-NiR Cary 5000 (фирмы Varian, Австралия). Коэффициент поглощения для прямых разрешенных переходов можно выразить формулой [8, С. 307]

$$\alpha = A(h\nu - E_g), \text{ при } h\nu > E_g; \quad (1)$$

$$\alpha = 0, \text{ при } h\nu \leq E_g. \quad (2)$$

Здесь  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $h\nu$  — энергия фотона;  $A$  — коэффициент, зависимость которого от концентрации и эффективных масс электрона и дырки можно выразить формулой

$$A = \frac{\pi e^2 \left[ 2m_e^* m_p^* / (m_e^* + m_p^*) \right]^{3/2}}{h^2 c m_e^* \epsilon_r n}. \quad (3)$$

Значение  $\alpha$  линейно зависит от энергии фотона  $h\nu$  в интервале частот, характерном для каждого кристалла. Продолжение этой прямой до пересечения с осью абсцисс позволяет определить ширину запрещенной зоны  $E_g$ . Из формул (1) и (2) следует, что для прямых переходов не должно иметь место поглощение квантов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны. В силу этого край собственного поглощения со стороны длинных волн (или малых энергий) должен быть очень резким. Действитель-

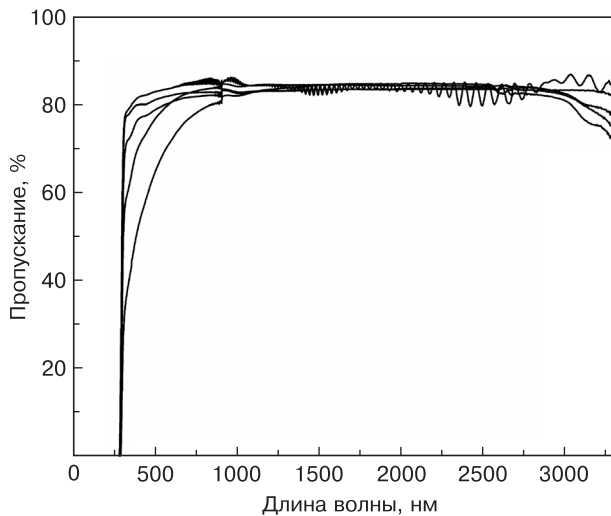


Рис. 1. ИК-спектр пропускания кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> по разным направлениям

Fig. 1. IR transmission spectrum of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals in different directions

но, у чистых монокристаллов иодата лития (рис. 1), а также у флогопита и мусковита наблюдается крутой рост поглощения. Расчет ширины запрещенной зоны проводили по краю собственного поглощения методом линейной аппроксимации оптических спектров пропускания. Для кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> в среднем значения  $E_g$  составило 4,37 эВ вдоль оси Z и 4,46 эВ вдоль оси X. Для силикатов длине волны, соответствующей краю поглощения, соответствует ширина запрещенной зоны 4,31 эВ. Следовательно,

для силикатов и иодата лития можно исключить переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для этого потребуется температура в несколько тысяч градусов. Это подтверждает, что туннельный эффект и трансляционная диффузия с образованием колебательных центров осуществляются только для протонов.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

ИК-спектры поглощения исследовали на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v/S (фирмы BRUKER, Германия). В спектроскопии принято обозначать спектральные полосы волновыми числами в  $\text{см}^{-1}$ , однако это не дает возможности сравнивать ИК-спектры с другими видами спектров, где энергия выражается в эВ. Из формулы Планка можно получить соотношение между волновым числом и энергией:  $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ . Предполагалось, что полоса поглощения в области 3400 нм (волновое число  $2941 \text{ см}^{-1}$ ) подтверждает вероятность присутствия ионов водорода [9, С. 275]. Это значение соответствует энергии колебательного центра 0,365 эВ, действительно, присутствует как в силикатах, так и на ИК-спектре иодата лития, выращенного в H<sub>2</sub>O с примесью йодноватой кислоты HIO<sub>3</sub> (в нейтральных кристаллах эта полоса отсутствует), вдоль оси шестого порядка C<sub>6</sub>. Из ИК-спектра, снятого вдоль оси Z (C<sub>6</sub>) (рис. 2), видно, что в кристалле, выращен-

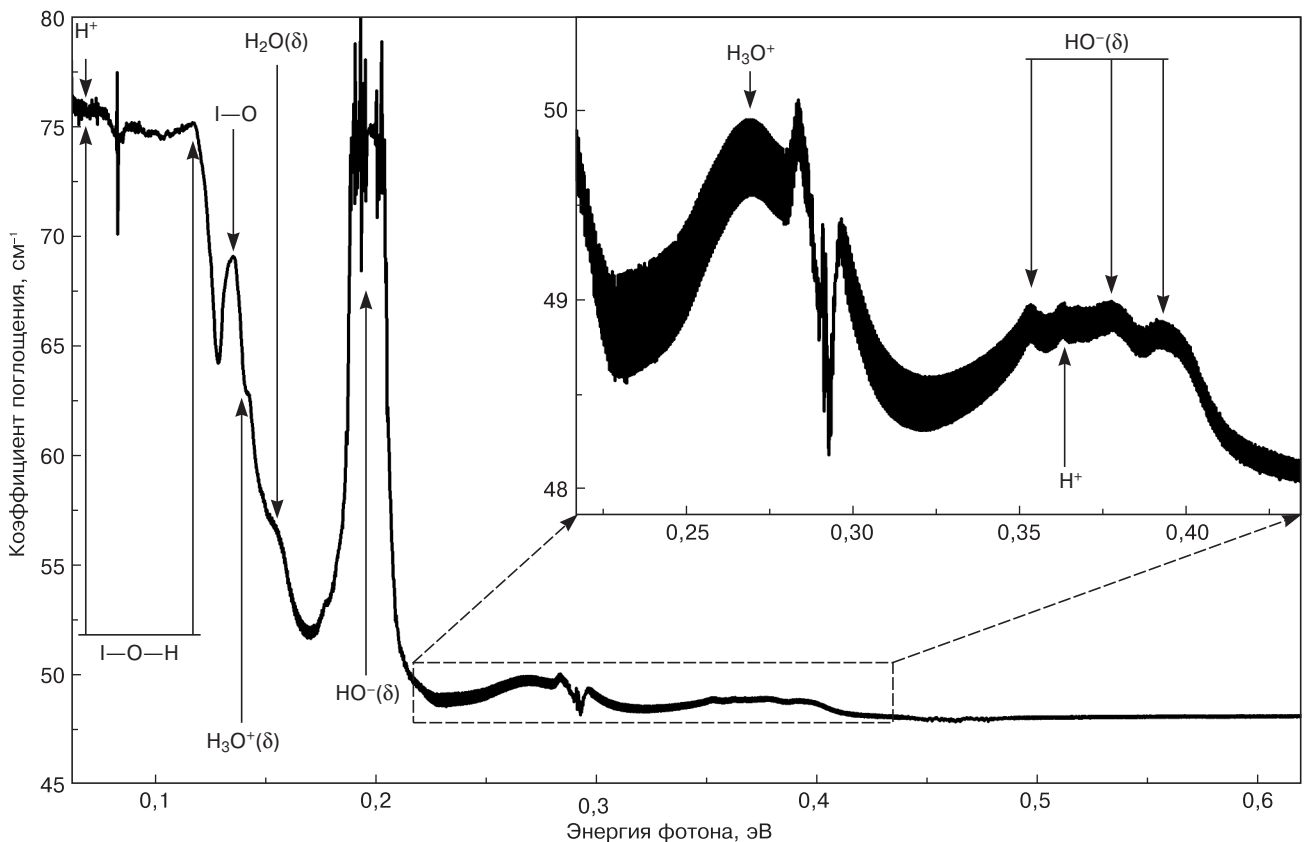


Рис. 2. ИК-спектр поглощения кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, выращенных в H<sub>2</sub>O, вдоль оси Z (C<sub>6</sub>). Вставка — фрагмент спектра

Fig. 2. IR absorption spectrum of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals, grown in H<sub>2</sub>O along the Z (C<sub>6</sub>) axis, with increased fragment of the spectrum

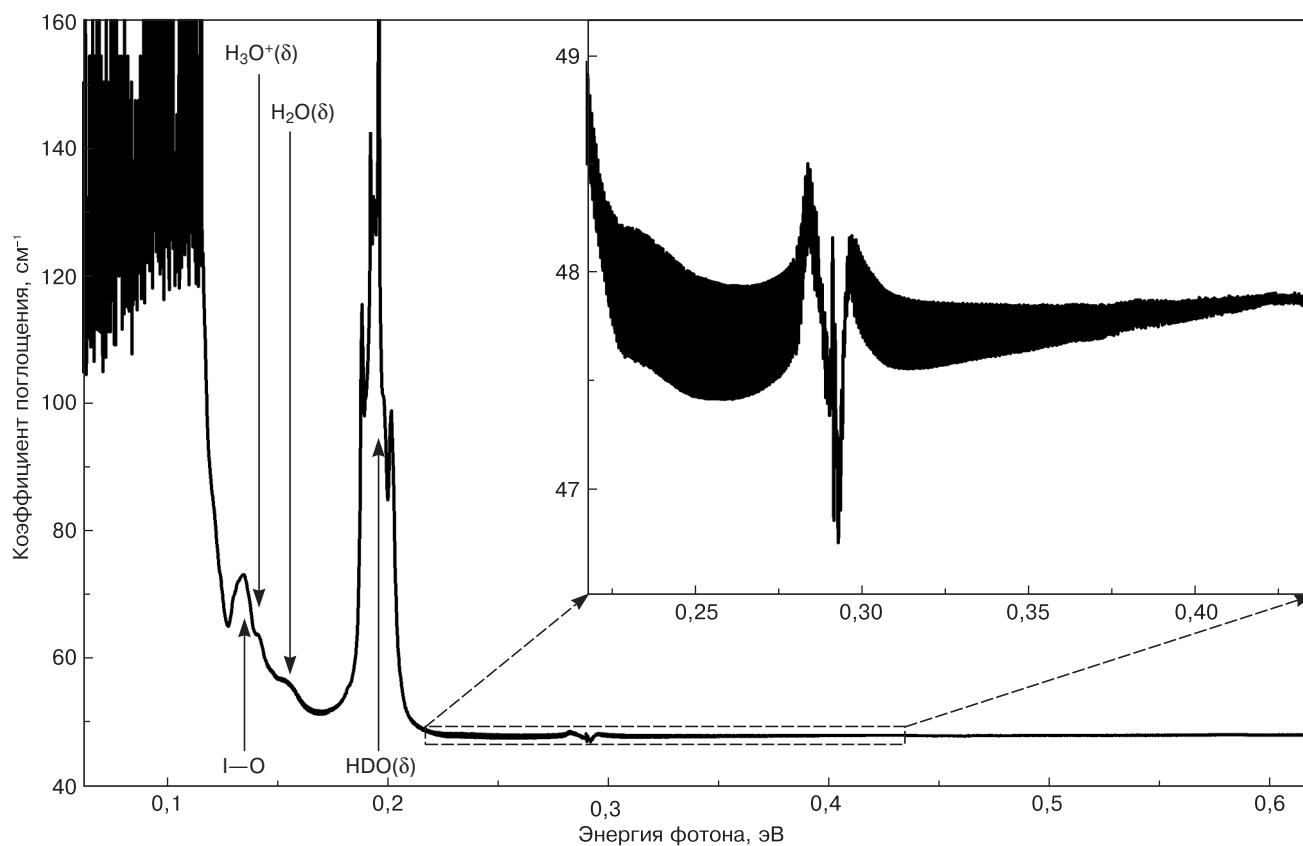


Рис. 3. ИК-спектр поглощения кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, выращенных в D<sub>2</sub>O вдоль оси Z. Вставка — фрагмент спектра  
 Fig. 3. IR absorption spectrum of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals, grown in D<sub>2</sub>O along the Z axis, with increased fragment of the spectrum

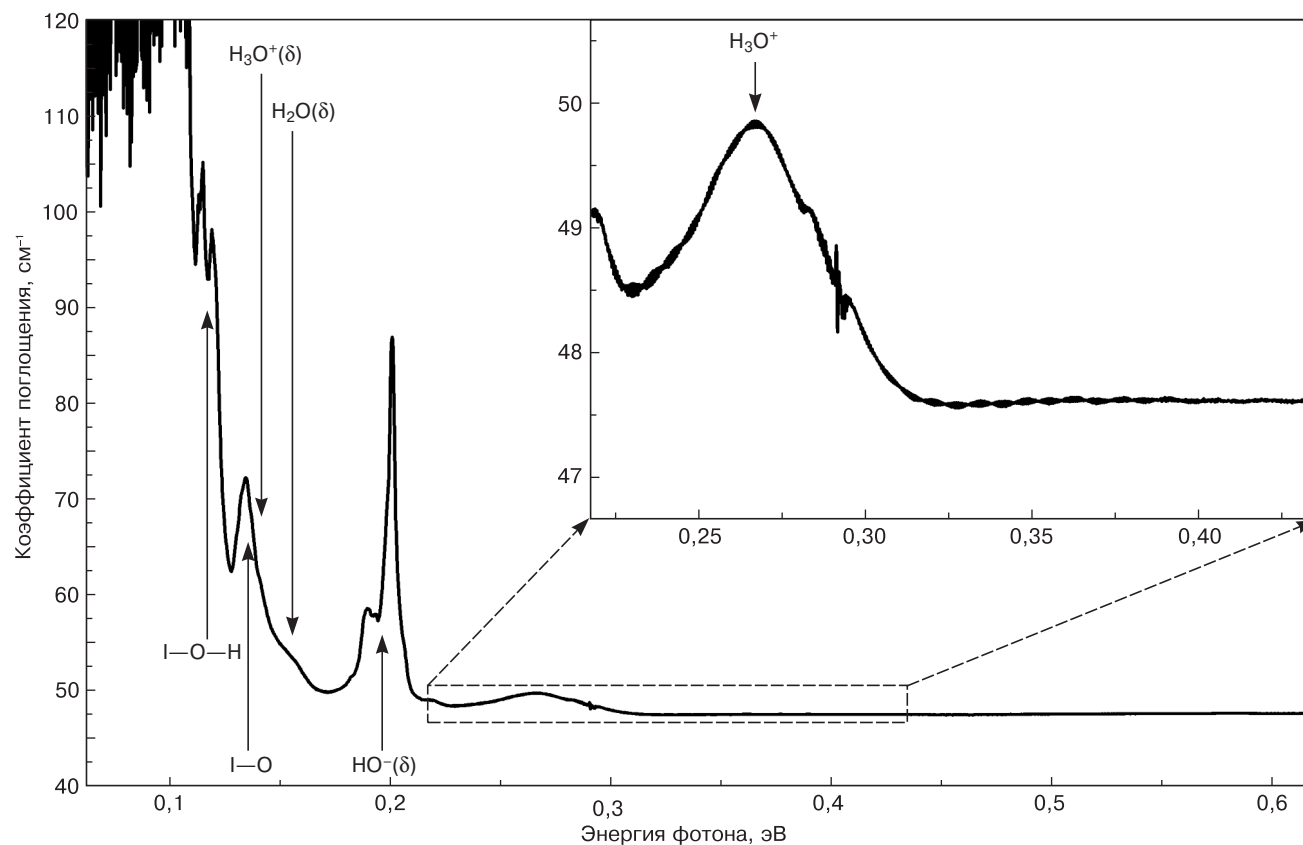


Рис. 4. ИК-спектр поглощения кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, выращенных в H<sub>2</sub>O вдоль оси X. Вставка — фрагмент спектра  
 Fig. 4. IR absorption spectrum of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> crystals, grown in H<sub>2</sub>O along the X-axis, with increased fragment of the spectrum

ном в  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствуют полосы с энергией 0,27 эВ (гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 0,365 эВ (протий  $\text{H}^+$ ) и ионов  $\text{OH}^-$ , а в кристалле, выращенном в  $\text{D}_2\text{O}$  (рис. 3), эти полосы отсутствуют. Кроме того, на ИК-спектрах, снятых вдоль оси X (рис. 4) отсутствуют полосы с энергией более 0,27 эВ, связанные с колебаниями протонов и ионов  $\text{OH}^-$ , что позволяет использовать ИК-спектры для исследования анизотропных свойств, определения направления главных оптических осей кристаллов и наличия тяжелой воды.

Всплеск в районе 0,29 эВ, который имеет место на всех спектрах, независимо от вида кристалла, обусловлен приборным эффектом и связан с присутствием азота, применяемого в спектрометре для очистки камеры. Свободная молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , являющаяся основой водородной связи, обладает интенсивным поглощением в ИК-области спектра и в свободном состоянии создает три вида колебаний [10]:

- полоса  $1595 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая энергии 0,20 эВ (деформационное колебание  $\delta$ );
- полоса  $3654 \text{ см}^{-1}$  с энергией 0,453 эВ (симметричное валентное колебание  $\nu_s$ );
- полоса  $3756 \text{ см}^{-1}$  с энергией 0,466 эВ (асимметричное валентное колебание  $\nu_{as}$ ).

В экспериментах, проведенных авторами, в кристаллах силикатов присутствуют полосы с энергией 0,20, 0,45 и 0,464—0,470 эВ, в иодате лития имеется только полоса 0,195 эВ (рис. 2—6, табл. 1 и 2). Для получения информации о формах вхождения связанной воды в минералах по ИК-спектрам, необходимо исследовать области частот, ответственных за поглощение  $\text{OH}^-$ -групп.

В работе [11] показано, что нижняя граница для  $\text{KHCO}_3$  определяется их  $\text{OH}^-$ -переходами, наблюдаемыми при 0,372 эВ и 0,186 эВ.

Данные, представленные на рис. 3—6 и в табл. 1 и 2, свидетельствуют о наличии полосы 0,365 эВ, связанной с протонными колебательными центрами, а также 0,20—0,21 эВ в силикатах, обусловленной  $\text{OH}^-$ -центрами, что подтверждает выводы, сделанные по спектрам ТСТД [1, 6].

Интересной представляется полоса  $1580 \text{ см}^{-1}$  ( $0,195 \pm 0,01$  эВ) в иодате лития. Для кристаллов, выращенных в  $\text{D}_2\text{O}$  коэффициент поглощения практически в два раза больше, чем для кристаллов, выращенных в  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2 и 3). В работе [12] показано, что свободная молекула  $\text{D}_2\text{O}$  дает спектральную линию  $1460 \text{ см}^{-1}$  (0,181 эВ) в диапазоне  $1550—1350 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую деформационным колебаниям молекул полутяжелой воды  $\text{HDO}$ . Полоса  $1580 \text{ см}^{-1}$  в кристаллах иодата лития имеет диапазон  $1450—1650 \text{ см}^{-1}$ , т. е. диапазоны перекрываются. Поэтому можно считать, что в кристаллах иодата

лития, выращенных в  $\text{D}_2\text{O}$ , эта полоса соответствует колебаниям связанных молекул полутяжелой воды  $\text{HDO}$ , что позволяет использовать данный метод для определения присутствия тяжелой воды в исследуемом материале. В кристаллах иодата лития,

Таблица 1

### Энергия и колебательные центры ИК-спектра поглощения кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$

[Energy and the vibrational centers of the infrared absorption spectrum of  $\alpha\text{-LiIO}_3$  crystals]

№ полосы	Волновое число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Энергия по ИК-спектру, эВ	Колебательные центры
1	550 (HZ)	0,068	I—O—H, $\text{H}^+$
2	970 (HXZ)	0,12	I—O—H
3	1090 (HDXZ)	0,135	I—O
4	1120 (HDXZ)	0,14	$\text{H}_3\text{O}^+(\delta)$
5	1250 (HDXZ)	0,155	$\text{H}_2\text{O}(\delta)$
6	1580 (DZ)	0,195	$\text{HDO}(\delta)$
7	1580 (HZ)	0,195	$\text{OH}^-(\delta)$
8	2170 (HXZ)	0,27	$\text{H}_3\text{O}^+(\delta)$
9	2850 (HXZ)	0,35	$\text{OH}^-(\nu_s)$
10	2941 (HZ)	0,365	$\text{H}^+$
11	3055 (HZ)	0,38	$\text{OH}^-(\nu_s)$
12	3170 (HZ)	0,40	$\text{OH}^-(\nu_s)$

Обозначения: (H) и (D) — кристаллы, выращенные в легкой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и тяжелой ( $\text{D}_2\text{O}$ ) воде соответственно; (Z) — направление вдоль оси  $C_6$ ; (X) — направление, перпендикулярное оси  $C_6$ .

Таблица 2

### Энергия и колебательные центры ИК-спектров поглощения кристаллов мусковита и флогопита

[Energy and vibrational centers of IR absorption spectra of crystals muscovite and phlogopite]

№	Мусковит		Флогопит		Колебательные центры
	Волновое число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Энергия по ИК-спектру, эВ	Волновое число $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Энергия по ИК-спектру, эВ	
1	530	0,066	530	0,066	Si—O—H, $\text{H}^+$
3	750	0,093	750	0,093	$\text{OH}^-$
4	960	0,12	950	0,118	Si—O—H
5	1070	0,133	1070	0,133	$\text{H}_3\text{O}^+(\delta)$
6	1680	0,21	1640	0,20	$\text{OH}^-(\delta)$
7	1800	0,22	1800	0,22	$\text{H}_2\text{O}(\delta)$
8	2020	0,25	2020	0,25	$\text{H}_3\text{O}^+$
9	2941	0,365	2945	0,365	$\text{H}^+$
10	3640	0,45	3640	0,45	$\text{OH}^-(\nu_s)$
11	3740	0,464	3700	0,459	$\text{OH}^-(\nu_s)$
12	3800	0,47	3800	0,47	$\text{OH}^-$ (структ.) ( $\nu_{as}$ )

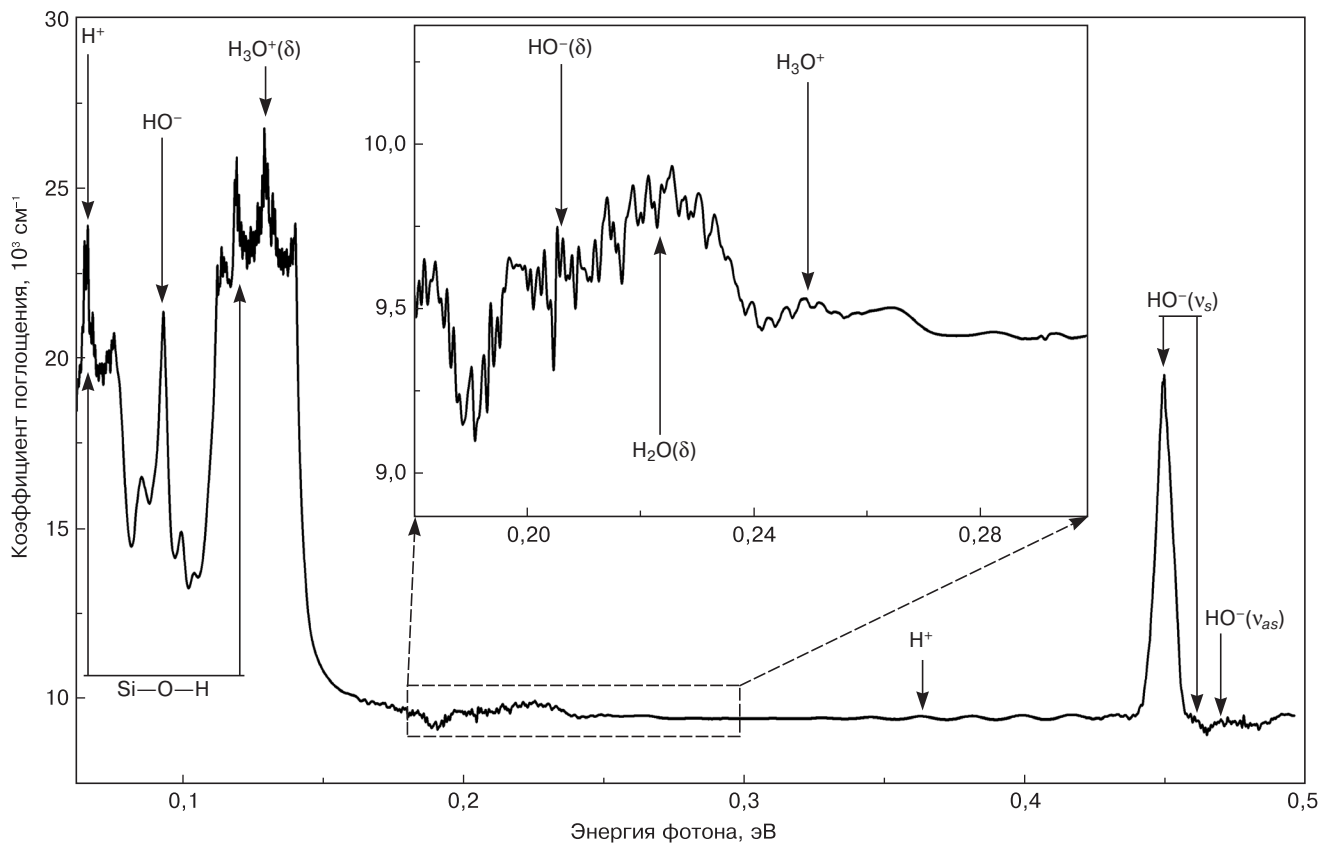


Рис. 5. ИК-спектр поглощения кристаллов мусковита. Вставка — фрагмент спектра  
 Fig. 5. IR absorption spectrum of Muscovite crystals with increased fragment of the spectrum

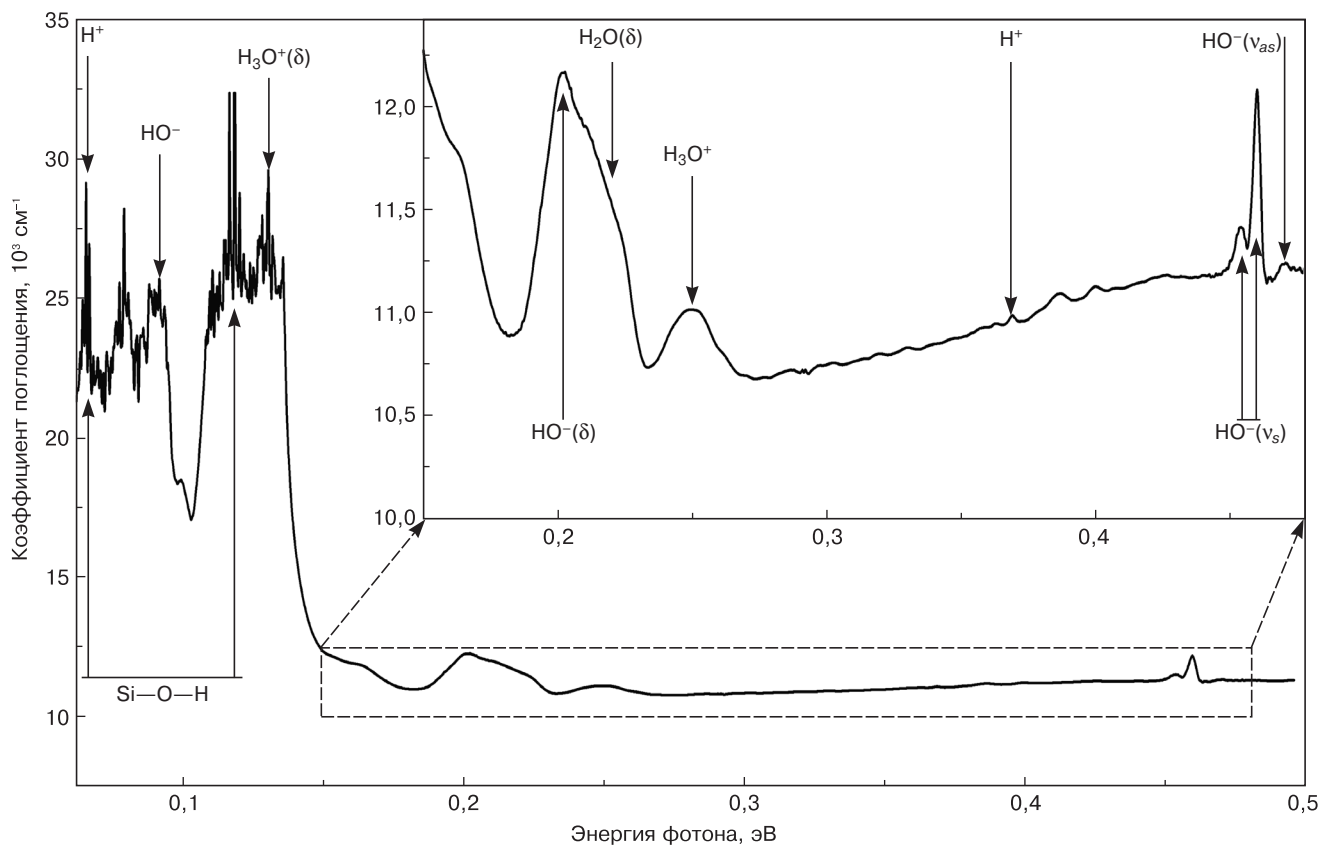


Рис. 6. ИК-спектр поглощения кристаллов флогопита. Вставка — фрагмент спектра  
 Fig. 6. IR absorption spectrum of phlogopite crystals with increased fragment of the spectrum

Таблица 3

Сравнительные данные спектров ТСТД и ИК-спектров  
[Comparative data of TSCD and IR spectra]

№ максимума	Спектр ТСТД флогопита	ИК-спектр флогопита		Спектр ТСТД иодата лития	ИК-спектр иодата лития		Колебательные центры
	$U_a$ , эВ	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$U_a$ , эВ	$U_a$ , эВ	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$U_a$ , эВ	
1	$0,06 \pm 0,01$	530	0,066	$0,07 \pm 0,02$	550	0,068	Si—O—H, $\text{H}^+$
2	$0,15 \pm 0,02$	1070	0,133	$0,15 \pm 0,02$	1120	0,14	$\text{H}_3\text{O}^+$
3	$0,23 \pm 0,02$	1800	0,22	$0,30 \pm 0,03$	2850	0,35	$\text{H}_2\text{O}$
4	$0,31 \pm 0,04$	2945	0,365	$0,35 \pm 0,04$	2941	0,364	$\text{H}^+$
5	$0,41 \pm 0,04$	3640	0,45	$0,42 \pm 0,04$	3170	0,40	$\text{OH}^-(\nu_s)$

выращенных в  $\text{H}_2\text{O}$ , эта полоса соответствует колебаниям иона  $\text{OH}^-$ .

В области деформационных колебаний  $\text{H}_3\text{O}^+$  в силикатах и иодате лития наблюдается хорошо заметная полоса, соответствующая энергии 0,14 эВ [13]. Полосы валентных колебаний  $\text{H}_3\text{O}^+$ , обнаруживаемые в интервале 0,27 эВ, отличаются очень большой шириной и незначительной интенсивностью. В исследованных кристаллах эти полосы присутствуют у силикатов 0,25 эВ ( $2020 \text{ см}^{-1}$ ) и иодата лития 0,27 эВ ( $2170 \text{ см}^{-1}$ , причем только для кристаллов, выращенных в  $\text{H}_2\text{O}$  (см. рис. 2, табл. 1). У кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , выращенных в  $\text{D}_2\text{O}$ , эта полоса отсутствует (см. рис. 3). Следовательно, в кристаллах, выращенных в тяжелой воде, центр поглощения  $\text{D}_3\text{O}^+$  практически не образуется.

Полосы поглощения с энергией 0,40—0,45 эВ в ИК-спектрах обнаружены для иодата лития и силикатов (флогопита и мусковита, см. рис. 5 и 6, табл. 2), что хорошо совпадает со спектрами ТСТД для гидроксила  $\text{OH}^-$  (табл. 3) и данными работы [10]. Спектральные полосы с энергией 0,066 эВ (силикаты) и 0,068 эВ (иодат лития) хорошо согласуются с энергией активации максимума 1 (0,07 эВ) спектра ТСТД (см. табл. 3), обусловленного релаксацией аниона  $\text{HSiO}_4^{3-}$  в силикатах (или  $\text{HIO}_3$  в иодатах) [7] в результате туннельного перехода протона между ионами кислорода. Все кристаллы содержат общие характерные спектральные полосы  $\sim 10$  и  $20 \text{ мкм}$  [10, 14, 15]. Молекулы, обладающие одними и теми же химическими группами, независимо от остальной части молекулы, поглощают в узком интервале частот, называемых характеристическими. Следовательно, различные соединения силикатов будут характеризоваться колебательными спектрами, в каждом из которых будут присутствовать одинаковые спектральные полосы Si—O, например  $960 \text{ см}^{-1}$  (0,12 эВ) [16].

Действительно, в слоистых кристаллах силикатов обнаружена интенсивная полоса с энергией 0,12 эВ у мусковита (что составляет длине волны  $\sim 10 \text{ мкм}$ ) (см. рис. 5) и 0,118 эВ у флогопита

(см. рис. 6). Эти полосы характеризуют сильную связь Si—O. У иодата лития также обнаружены интенсивные полосы 0,12 эВ (10 мкм), одинаковые как у кристаллов, выращенных в  $\text{H}_2\text{O}$ , так и в  $\text{D}_2\text{O}$ , что свидетельствует о наличии сильной валентной связи I—O. Спектральной полосе с длиной волны 20 мкм (0,062 эВ) соответствует полоса с энергией 0,066—0,068 эВ у иодата лития и силикатов.

У протона отсутствует электронная оболочка, и он является однозарядной частицей с малым радиусом и низким координационным числом. Поэтому протон легко может образовывать протонированные колебательные центры. Прозрачность барьера для прототипов можно определить по формуле

$$D = \left[ \frac{1}{16} \left( \sqrt{\left( \frac{U_0}{E} - 1 \right)^{-1}} + \sqrt{\left( \frac{U_0}{E} - 1 \right)} \right)^2 \cdot e^{2\chi d} + 1 \right]^{-1}. \quad (4)$$

Для потенциального барьера шириной 0,12 нм и высотой 0,06 эВ прозрачность барьера для протонов, согласно приведенной выше формуле, составляет 0,0408 [13]. А, если учесть, что расстояние между ионами кислорода в тетраэдре  $\text{SiO}_4^{4-}$  равно 0,1215 нм, а между ионом кислорода в  $\text{SiO}_4^{4-}$  и молекулой воды — 0,135 нм, то можно с уверенностью сказать, что поворот тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  происходит за счет туннельного перехода протона между ионами кислорода внутри и между тетраэдрами, что согласуется с выводами работы [17] для гидратов. В результате колебаний соседних ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  или  $\text{IO}_3^-$  потенциальный барьер может сузиться на сотые доли нанометра, что в итоге облегчает туннельный переход протона к этим ионам. Поэтому не исключено, что полосы  $530\text{—}550 \text{ см}^{-1}$  (0,068 эВ) обусловлены не колебаниями групп Si—O в анионе  $\text{SiO}_4^{4-}$ , а колебаниями Si—O—H в протонированном анионе  $\text{HSiO}_4^{3-}$ , что подтверждается в работе [18]. Аналогичный вывод можно сделать и о колебаниях группы I—O—H в молекуле  $\text{HIO}_3$  для полосы  $970 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей энергии 0,12 эВ. Однако в иодате лития эти полосы слабее почти на два порядка.

Для воды полосы 0,41, 0,462 и 0,45 эВ могут быть отнесены к антисимметричным колебаниям ОН–группы. Действительно, у мусковита и флогопита наблюдаются хорошо заметные полосы с максимумом ~0,46 эВ, хорошо согласующиеся с результатами работ [19, 20]. Полоса с энергией 0,40 эВ, обусловленная колебаниями ОН–групп, присутствует и в кристаллах иодата лития, выращенных в легкой воде. В кристаллах иодата лития, выращенных в тяжелой воде, эта полоса отсутствует. Это подтверждает, что протоны образуют центры поглощения, а дейтроны таких центров не образуют в виду своей малой подвижности. Как видно из рис. 1—6 и табл. 1, исследование типов колебательных центров позволяет также определить направление оптических осей кристаллов.

Для получения лазерных кристаллов иодата лития высокого качества в раствор вводят иодноватую кислоту  $\text{HIO}_3$  с кислотностью  $\text{pH} = 1,5$ . Иодноватая кислота является хорошим донором протонов, которые проникают в растущий кристалл даже при минимальной кислотности раствора. В наших исследованиях полосы поглощения  $2941 \text{ см}^{-1}$  (0,365 эВ), обусловленные колебаниями протонов, хорошо заметны. Наличие туннельных переходов с образованием протонированных анионов  $\text{HSiO}_4^{3-}$  (силикаты) и  $\text{HIO}_3$  (иодаты) подтверждается хорошим совпадением энергий активации максимумов 1 спектра ТСТД (0,07 эВ) и ИК–спектра (полоса Si—O—H 0,066 эВ) для силикатов, а также спектра ТСТД и ИК–спектра (полоса I—O—H 0,068 эВ) для иодата лития (см. табл. 3). Для максимума ТСТД с энергией 0,23 и 0,3 эВ [1, 6], обусловленного релаксацией ионов  $\text{H}_2\text{O}$ , также видно хорошее совпадение с ИК–спектрами. Несмотря на различную физическую природу образования спектров ТСТД и ИК–спектров совпадение энергий активации свидетельствует о том, что одни и те же релаксаторы являются причиной образования как максимумов ТСТД, так и колебательных центров, проявляющихся в виде полос ИК–спектров.

На ядерном магнитно–резонансном спектре (ЯМР–спектре) протонов, полученном на ЯМР–спектрометре AVANCE III TM 300 (фирмы BRUKER), в дейтерированном кристалле  $\alpha\text{-LiIO}_3$  обнаружена достаточно заметная sdвоенная полоса. Эта полоса свидетельствует о наличии двух типов неэквивалентных протонов, которые могут принадлежать ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  [21]. Наличие таких колебательных центров наблюдается не у всех кристаллов с водородными связями. Например, у кристаллов  $\text{NH}_4\text{SeO}_4$  ЯМР–спектр протонов состоит из одиночной линии [22]. Кроме того, из ЯМР–спектров определена трансляционная подвижность протонов, равная  $5,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Это значение существенно больше подвижности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в кристаллах льда по Н. Маэно, где она составляет  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [23], что свидетельствует о большей вероятности образова-

ния протонных колебательных центров в изученных кристаллах. На температурной зависимости полуширины линии ЯМР протонов получены энергии активации 0,054 и 0,31 эВ, близкие к энергиям активации полос 0,066 и 0,365 эВ ИК–спектров, что еще раз подтверждает реальность существования колебательных центров в кристаллах с водородными связями, обусловленных протонами и протонными дефектами.

### Заключение

Показано, что выводы, полученные по результатам исследования ИК–спектров, хорошо согласуются с результатами исследований ТСТД– и ЯМР–спектров. Это позволяет применять ИК–спектры самостоятельно для определения оптических осей и типов колебательных центров большинства кристаллических материалов. Для широкозонных кристаллов с водородными связями, выращенных в растворах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , проведено прямое доказательство наличия протонов в подвижной фазе. Показано присутствие центров поглощения, связанных с ионами  $\text{H}^+$  и группами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Si—O—H и I—O—H, а также молекул полутяжелой воды HDO, определена их энергию активации, а также направление главных оптических осей. Уточнены типы колебательных центров ряда спектральных полос. Полученные результаты позволяют использовать ИК–спектры для определения не только типов колебательных центров, но и наличия анизотропии кристаллической решетки исследуемых кристаллов.

Проведенные исследования ИК–спектров позволяют решить одну из фундаментальных научно–технических проблем науки и народного хозяйства по определению типов колебательных центров при разработке оптических и лазерных кристаллов, созданию надежных технологий и методов диагностики кристаллических материалов при их производстве и эксплуатации, например, для лазерной проводки морских судов, лазерной локации объектов, охранной сигнализации, лазерной сварке и резке металлов, в опто– и микроэлектронике и др.

### Библиографический список

1. Пат. 2566389 (РФ). Термостимулированный способ диагностики анизотропии оптических осей кристаллов / В. М. Тимохин, 2015.
2. Пат. 2442972 (РФ). Способ определения положения оптической оси фазовой анизотропной кристаллической пластинки  $\lambda/4$  / О. Ю. Пикуль, 2012.
3. Petrenko V. F., Ryzhkin V. F. Dielectric properties of ice in the presence of space charge // Phys. Stat. Solidi (b). 1984. V. 121, Iss. 1. P. 421—427. DOI: 10.1002/pssb.2221210145
4. Тонконогов М. П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 29—54. DOI: 10.3367/UFNr.0168.199801b.0029
5. Белушкин А. В. Новые подходы к анализу структуры кристаллов. Нестандартный метод в изучении механизмов диффузии атомов и молекул // УФН. 2003. Т. 173, №11. С. 1258—1262. DOI: 10.3367/UFNr.0173.200311k.1258



6. Тимохин В. М. Механизм диэлектрической релаксации и протонная проводимость в наноструктуре  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> // Известия вузов. Физика. 2009. Т. 52, № 3. С. 46—50.
7. Lee C.-W., Lee P.-R., Kim Y.-K., Kanga H. Mechanistic study of proton transfer and H/D exchange in ice films at low temperatures (100—140 K) // J. Chem. Phys. 2007. V. 127, Iss. 8. P. 084701. DOI: 10.1063/1.2759917
8. Шалимова К. В. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985. 392 с.
9. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС, 2000. 760 с.
10. Шишелова Т. И., Созинова Т. В., Коновалова А. Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : учебное пособие. М.: Изд-во «Академия Естествознания», 2010. 210 с.
11. Fillaux F. Proton transfer in the KHCO<sub>3</sub> and benzoic acid crystals: A quantum view // J. Molecular Structure. 2007. V. 844—845. P. 308—318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046
12. Воронина Т. В., Слободов А. А. Спектроскопия и термодинамическое исследование тяжелой воды // Оптический журнал. 2011. Т. 78, Вып. 3. С. 3—9.
13. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds // Optics and Spectroscopy. 2017. V. 122, N 6. P. 889—895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224
14. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 190 с.
15. Бредихин В. И., Дмитренко Л. А., Киселева Н. В., Королихин В. В., Котова М. А., Новиков М. А., Рубаха В. И. Экспериментальное исследование природы инфракрасного поглощения монокристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> // Кристаллография. 1982. Т. 27, Вып. 5. С. 928—931.
16. Егоров Н. Б., Шагалов В. В. Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов: учебно-методические указания. Томск, Изд-во ТПУ, 2008. 20 с.
17. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 5. С. 449—455.
18. Fedorova S. V. Physical and chemical and electric indicators of the mica // Theoretical & Applied Science. 2015. V. 24, Iss. 4. P. 145—148. DOI: 10.15863/TAS.2015.04.24.25
19. Шишелова Т. И., Колодезникова А. Н., Шульга В. В. Метод ИК-спектроскопии как метод оценки сортности минерального сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 2—15. С. 3294—3298. URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=37771>
20. Папко Л. Ф., Кравчук А. П. Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Практикум : учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2013. 95 с. URL: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/25560>
21. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds // Physics of the Solid State. 2015. V. 57, N 7. P. 1314—1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331
22. Иванов Ю. Н., Суховский А. А., Александрова И. П., Тотц Й., Михель Д. Механизм протонной проводимости в кристаллах NH<sub>4</sub>SeO<sub>4</sub> // ФТТ. 2002. Т. 44, Вып. 6. С. 1032—1038.
23. Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 230 с.

Статья поступила в редакцию 01 ноября 2018 г.

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2019, vol. 22, no. 1, pp. 35—44. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-35-44

## Spectral diagnostics of vibrational centers in crystals with hydrogen bonds

V. M. Timokhin<sup>1</sup>, V. M. Garmash<sup>2</sup>, V. A. Tedzhetov<sup>3,§</sup>

<sup>1</sup> *Admiral Ushakov State Maritime University,  
93 Lenin's avenue, Novorossisk, Krasnodar Region 353900, Russia*

<sup>2</sup> *Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation» of the Russian Academy of Sciences,  
15 Butlerova Str., Moscow 117342, Russia*

<sup>3</sup> *National University of Science and Technology MISiS,  
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

**Abstract.** In practical application of crystals in optoelectronics and laser technology it is necessary to know the direction of optical axes and types of oscillatory centers, which is a relevant and necessary condition. In this paper, the infrared spectra of transmission and absorption of hexagonal crystals of lithium iodate  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, grown by open evaporation in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O solutions, as well as natural lamellar crystals of phlogopite and muscovite monoclinic crystal are investigated. The band gap width of the investigated crystals is determined by transmission spectra. In the absorption spectra there were determined activation energy and wavelength of the oscillatory centers that are associated with the vibrations of protons, hydronium ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, protium H<sup>+</sup>, OH groups and molecules HDO. The good correlation of the parameters of infrared spectra with the spectra of thermally stimulated depolarization currents and NMR spectra has shown. The possibility of diagnostics of types of oscillatory centers by means of infrared spectra is considered, which also allows to find out the direction of optical axes. The obtained results allow to use IR spectra to determine not only the types of vibrational centers, but also the presence of anisotropy of the crystal lattice of the studied crystals.

**Keywords:** diagnostics, infrared spectra, thermally stimulated depolarization currents, oscillatory centers, protons, optical axes, anisotropy, nuclear magnetic resonance

### References

1. Pat. 2566389 (RF). *Termstimulirovannyi sposob diagnostiki anizotropii opticheskikh osej kristallov* [Thermally stimulated current method of diagnosis of the anisotropy of the optical axes of the crystals]. V. M. Timokhin, 2015.
2. Pat. 2442972 (RF). *Sposob opredeleniya polozheniya opticheskoi osi fazovoi anizotropnoi kristallicheskoj plastinki  $\lambda/4$*  [Method for determining the position of the optical axis of the phase anisotropic crystal plate  $\lambda/4$ ]. O. Yu. Pikul, 2012

3. Petrenko V. F., Ryzhkin V. F. Dielectric properties of Ice in the presence of space charge. *Phys. Stat. Solidi (b)*, 1984, vol. 121, no. 1, pp. 421—427. DOI: 10.1002/pssb.2221210145

### Information about authors:

**Viktor M. Timokhin**<sup>1</sup>: Cand. Phys.-Math., Assistant Professor, Professor of RAE (t.v.m@inbox.ru.); **Vladimir M. Garmash**<sup>2</sup>: Dr. Sci. (Eng.), Professor (garmash1@mail.ru); **Valentin A. Tedzhetov**<sup>3</sup>: Leading Engineer—Programmer (Velmurad@yandex.ru)

§ Corresponding author

4. Tonkonogov M. P. Dielectric spectroscopy of hydrogen-bonded crystals, and proton relaxation. *Physics–Uspekhi*, 1998, vol. 41, no. 1, pp. 25–48. DOI: 10.1070/PU1998v041n01ABEH000328
5. Belushkin A. V. Novel approaches to the analysis of crystal structure. A nonstandard method for the study of atomic and molecular diffusion mechanisms, *Physics–Uspekhi*, 2003, vol. 46, no. 11, pp. 1219–1223. DOI: 10.1070/PU2003v046n11ABEH001672
6. Timokhin V. M. The mechanism of dielectric relaxation and proton conductivity in an  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> nanostructure. *Russian Physics Journal*, 2009, vol. 52, no. 3, pp. 269–274. DOI: 10.1007/s11182–009–9221–8
7. Lee C.–W., Lee P.–R., Kim Y.–K., Kanga H. Mechanistic study of proton transfer and H/D exchange in ice films at low temperatures (100–140 K). *J. Chem. Phys.*, 2007, vol. 127, no. 8, pp. 084701. DOI: 10.1063/1.2759917
8. Shalimova K. V. *Fizika poluprovodnikov* [Physics of semiconductors]. Moscow: Energoatomizdat, 1985, 392 p. (In Russ.)
9. Blistanov A. A. *Krystally kvantovoi i nelineinoy optiki* [Crystals for quantum and nonlinear optics]. Moscow: MISiS, 2000, 760 p. (In Russ.)
10. Shishelova T. I., Sozinova T. V., Konovalov A. N. Workshop on spectroscopy. Water in minerals: tutorial. Moscow: Publishing house «Akademiya Estestvoznaniya», 2010, 210 p. (In Russ.)
11. Fillaux F. Proton transfer in the KHCO<sub>3</sub> and benzoic acid crystals: A quantum view. *J. Molecular Structure*, 2007, vols. 844–845, pp. 308–318. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.05.046
12. Voronina T. V., Slobodov A. A. Spectroscopic and thermodynamic study of heavy water. *J. Opt. Technol.*, 2011, vol. 78, no. 3, pp. 156–160. DOI: 10.1364/JOT.78.000156
13. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzheto V. A. Infrared spectroscopy and tunneling of protons in crystals with hydrogen bonds. *Optics and Spectroscopy*, 2017, vol. 122, no. 6, pp. 889–895. DOI: 10.1134/S0030400X17060224
14. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow: MGU, 1967, 190 p. (In Russ.)
15. Bredikhin V. N., Dmitrienko L. A., Kiseleva N. V., Korolikhin V. V., Kotova M. A., Novikov M. A., Rubakha V. I. Experimental study of the nature of the infrared absorption of  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> single crystals. *Kristallografiya*, 1982, vol. 27, no. 5, pp. 928–931. (In Russ.)
16. Egorov N. B., Shagalov V. V. *Infrakrasnaya spektroskopiya redkikh i rasseyannykh elementov* [Infrared spectroscopy of rare and scattered elements]. Tomsk: Izd-vo TPU, 2008, 20 p. (In Russ.)
17. Yaroslavtsev A. B. Proton conductivity of inorganic hydrates. *Russ. Chem. Rev.*, 1994, vol. 63, no. 5, pp. 429–435. DOI: 10.1070/RC1994v063n05ABEH000095
18. Fedorova S. V. Physical and chemical and electric indicators of the mica. *Theoretical & Applied Science*, 2015, vol. 24, no. 4, pp. 145–148. DOI: 10.15863/TAS.2015.04.24.25
19. Shishelova T. I., Kolodeznikova A. N., Shulga V. V. Assess the grade of mineral raw materials the method of IR spectroscopy. *Fundamental Research*, 2015, no. 2 (pt 15), pp. 3294–3298. URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=37771> (In Russ.)
20. Papko L. F., Kravchuk A. P. *Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya neorganicheskikh veshchestv i materialov* [Physico-chemical methods of research of inorganic substances and materials]. Minsk: Belarusian State Technological University, 2013, 95 p. URL: <https://elibrary.belstu.by/handle/123456789/25560> (In Russ.)
21. Timokhin V. M., Garmash V. M., Tarasov V. P. NMR spectra and translational diffusion of protons in crystals with hydrogen bonds. *Phys. Solid State*, 2015, vol. 57, no. 7, pp. 1314–1317. DOI: 10.1134/S1063783415070331
22. Ivanov Yu. N., Sukhovskiy A. A., Aleksandrova I. P., Totz J., Michel D. The mechanism of proton conductivity in the crystals of NH<sub>4</sub> SO<sub>4</sub>. *Fizika tverdogo tela*, 2002, vol. 44, no. 6, pp. 1032–1038. (In Russ.)
23. Maeno N. *Nauka o l'de* [Science of ice]. Moscow: Mir, 1988, 230 p. (In Russ.)

Received November 1, 2018

\* \* \*